

# **Neue katalytische Bleichaktivatoren auf Basis von Mangan-Chelatkomplexen**

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Jan Christoph Döring

aus Bad Soden

Marburg/Lahn 2013



Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von Juli 2004 bis zum Dezember 2012 am Fachbereich der Philipps-Universität Marburg in der Arbeitsgruppe und unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer 1180)

als Dissertation am 01.03.2013 angenommen.

Erstgutachter: Herr Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Carsten von Hänisch

Tag der mündlichen Prüfung: 07.03.2013.



*Für meine Eltern*



"Durch Testen kann man stets nur die Anwesenheit,  
nie aber die Abwesenheit von Fehlern beweisen."

Edsger Wybe Dijkstra, „The Humble Programmer“,  
ACM Turing Lecture 1972.





## **Danksagung**

Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. JÖRG SUNDERMEYER für die interessante Themenstellung, die Unterstützung, die Anregungen, aber auch für das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken.

Des Weiteren sei den Mitgliedern der Prüfungskommission für die Zurverfügungstellung ihrer Zeit gedankt, wobei Herrn Prof. Dr. CARSTEN VON HÄNISCH mein besonderer Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens gilt.

Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Sundermeyer/des AK 44, mit denen ich unzählige Stunden im (Großraum-)Labor verbringen durfte, möchte ich herzlich für die häufig sehr kurzweiligen Stunden in einer angenehmen Atmosphäre danken.

Mein Dank für das Korrekturlesen des Manuskriptes gebührt WOLF SCHORN, dem ich darüber hinaus in besonderer Weise für seine Freundschaft danken möchte.

Danken möchte ich IRENE BARTH dafür, dass sie sich stets um eine reibungslose Versorgung mit den alltäglich benötigten Verbrauchsmaterialien und trockenen Lösungsmitteln gekümmert hat, und dass sie, als die gute Seele und Mutter der Arbeitsgruppe, bei jedem Problem immer zur Stelle war.

Dank gebührt außerdem BIRTE BÖKER, SUSANNE KÜMMEL, STEFAN BOKERN, STEFAN ROESNER, TILL UHLEMANN, WOLF SCHORN und YANN GEISSELBRECHT, die ihre Diplomvertiefungen an meinem Abzug und unter meiner Betreuung absolvierten.

Den zentralen Serviceabteilungen des Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität Marburg möchte ich für den reibungslosen Ablauf der Routineanalytik meinen Dank aussprechen.

Zu erwähnen sind hier GERTRAUD GEISELER, RADOSTAN RIEDEL und MICHAEL MARSCH, die unter der Leitung von DR. KLAUS HARMS in der Abteilung für Kristallstrukturanalyse nicht nur ihren Dienst tun, sondern stets beharrlich auf der Suche nach einem geeigneten Kristall sind. Besonderer Dank gebührt Herrn Dr. HARMS nicht nur für die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen, sondern auch für die stete Diskussionsbereitschaft und Hilfestellungen bei Computerproblemen.



Besonders hilfreich war das Engagement der Mitarbeiter der massenspektrometrischen Abteilung, JAN BAMBERGER und NATALIA FRITZLER, unter der Leitung von Dr. UWE LINNE, denen ich hiermit danken möchte.

Den Mitarbeiterinnen der Routineanalytik, im Einzelnen KRISTINA MILBRAT, YVONNE ULLRICH und HEIKE MALLINGER (Leiter: Dr. JOSEF KNECHT), sei für die zuverlässige Durchführung der elementaranalytischen Untersuchungen gedankt. Insbesondere sei KRISTINA MILBRAT gedankt, die nicht nur unermüdlichen Einsatz zeigte, sondern mir eine gute Freundin geworden ist.

CORNELIA MISCHKE ist außerdem für die Messung einiger Infrarotspektren zu danken und CLEMENS PIEZONKA für die SQUID-Messungen und seine Hilfsbereitschaft bei der Diskussion der Messergebnisse.

Den Mitarbeitern der NMR-Abteilung (Dr. XIULAN XIE, Dr. ROLAND WAGNER, KLAUS PÜTZER und GERT HÄDE) danke ich für die gute Betreuung des Automationsbetriebes sowie für die rasche Durchführung von Auftragsmessungen.

Danken möchte ich weiterhin Dr. HEIDI THOMAS und Dipl. Chem. ROBERT HEIDE für die Unterstützung bei der Durchführung cyclovoltammetrischer Messungen.

Allen Mitarbeitern der Werkstätten des Fachbereichs Chemie möchte ich für die hervorragende Arbeit und die stets entgegenkommende Art ein herzliches Dankeschön aussprechen.

Ein großer Dank gebührt der *Fa.* HENKEL für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Kooperation. Namentlich erwähnen möchte ich in diesem Kontext WOLFGANG VON RYBINSKI, ANDRE HAETZELT, ANETTE NORDSKOG, STEFAN LEOPOLD und PETER SCHMIEDEL, die nicht nur Interesse an meinen Forschungsaktivitäten zeigten, sondern auch zahlreiche Experimente mit von mir bereitgestellten Komplexverbindungen durchführten.

Mein herzlichstes Dankeschön möchte ich meinen Eltern aussprechen, die mir fortwährend ihre uneingeschränkte und bedingungslose Unterstützung zuteil werden ließen.



## **Erklärung**

gemäß § 10 Abs. 1c der Promotionsordnung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fachbereiche und des medizinischen Fachbereichs für seine mathematisch-naturwissenschaftlichen Fächer der Philipps-Universität Marburg vom 15.07.2009.

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorgelegte Dissertation mit dem Titel

**Neue katalytische Bleichaktivatoren auf Basis  
von Mangan-Chelatkomplexen**

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt und alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Diese Dissertation wurde in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuches oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht.

Marburg, den \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Unterschrift



# Curriculum Vitae

## PERSÖNLICHE ANGABEN

Geburtsdatum: 14.06.76  
Geburtsort: Bad Soden /a. Ts.  
Nationalität: deutsch  
Familienstand: ledig

## WERDEGANG

- 09/04 – 03/13**      **Promotionsarbeit im Bereich anorganischer und metallorganischer Chemie bei Herrn Prof. Dr. J. Sundermeyer (Philipps Universität Marburg)**  
Forschungs-Kooperation mit der *Henkel AG*.  
Thema: „Neue katalytische Bleichaktivatoren auf Basis von Mangan-Chelatkomplexen“.  
Methoden: Schutzgasarbeiten in Schlenkrohrtechnik und an Gloveboxen, Tieftemperaturreaktionen. Analysen über Massen-, IR-, NMR-Spektroskopie, Elementar- und Röntgenstrukturanalyse.
- 07/04 – 12/08**      **Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Philipps Universität Marburg**  
Wissenschaftliche Dienstleistungen zur Organisation, Vorbereitung und Durchführung von Forschung und Lehre gem. § 77 Abs. 1 HHG.  
Aufgaben: Betreuung und Unterweisung von Studierenden im Rahmen der anorganisch-analytischen Praktika. Führung von Studenten der Chemie im Hauptstudium in eigenständigen, mehrwöchigen Forschungsprojekten. Administrative Tätigkeiten und Betreuung der EDV der Arbeitsgruppe.
- 07/04**      **Philipps Universität Marburg**  
**Abschluss des Studiums der Chemie als Diplom-Chemiker**  
Diplomarbeit im Bereich anorganischer und metallorganischer Chemie bei Herrn Prof. Dr. J. Sundermeyer.  
Thema: „Neue *o*-Aminophenolat-Liganden und ihr Einsatz in der Amidometall-Chemie des vierwertigen Titans und Vanadiums“.
- 09/97 – 07/04**      **Studium der Chemie (Diplom) an der Philipps Universität Marburg**  
Wahlpflichtfach: Makromolekulare Chemie





**Teile der Ergebnisse dieser Arbeit wurden bereits publiziert:**

1)

Haetzelt, Andre; Nordskog, Anette; Leopold, Stefan; Schmiedel, Peter; von Rybinski, Wolfgang; Sundermeyer, Joerg; Doering, Jan. „Tris(heterocyclic) metal complexes as bleaching catalysts“  
PCT Int. Appl. (2008), 89pp. WO 2008125589 A2  
Ger. Offen. (2008), 57pp. DE 102007017657 A1

2)

Haetzelt, Andre; Nordskog, Anette; Leopold, Stefan; Schmiedel, Peter; von Rybinski, Wolfgang; Sundermeyer, Joerg; Doering, Jan. „Bis-8-quinolinolato metal complexes as bleach catalysts for use in laundry detergent compositions“  
PCT Int. Appl. (2008), 91pp. WO 2008135337 A1  
Ger. Offen. (2008), 55pp. DE 102007017654 A1

3)

Haetzelt, Andre; Nordskog, Anette; Leopold, Stefan; Schmiedel, Peter; von Rybinski, Wolfgang; Sundermeyer, Joerg; Doering, Jan. „Biheteroaryl metal complexes as bleach catalysts for use in laundry detergent compositions“  
PCT Int. Appl. (2008), 89pp. WO 2008125590 A1  
Ger. Offen. (2008), 52pp. DE 102007017656 A1



---

## Inhaltsverzeichnis

---

Abkürzungsverzeichnis

Verbindungsverzeichnis

1.	Einleitung	- 1 -
2.	Aufgabenstellung	- 3 -
3.	Theoretische Einführung	- 5 -
3.1	Traditionelle Bleichverfahren	- 5 -
3.2	Anschmutzungen	- 8 -
3.3	Bleichkatalyse durch Übergangsmetallionen	- 10 -
3.4	Ligandkonzepte	- 13 -
3.4.1	Reine <i>N</i> -Donorliganden	- 13 -
3.4.2	<i>N,O</i> -Donorliganden	- 24 -
4.	Diskussion der Ergebnisse	- 35 -
4.1	Tris(imidazol-2-yl)phosphine	- 35 -
4.1.1	Eduktsynthesen	- 35 -
4.1.2	Ligandsynthesen	- 41 -
4.1.3	Mangan-Komplexsynthesen	- 51 -
4.1.4	Eisen- und Kobalt-Komplexsynthesen	- 68 -
4.1.5	Vergleich der Tris(imidazol-2-yl)phoshin-Komplexe	- 75 -
4.2	SCHIFF-Basen Analoga	- 81 -
4.2.1	Ligandsynthesen	- 81 -
4.2.2	Komplexsynthesen	- 90 -
4.3	Bisglyoxime	- 93 -
4.3.1	Ligandsynthesen	- 93 -
4.3.2	Komplexsynthesen	- 96 -
4.4	Bishydroxychinoline	- 103 -
4.4.1	Komplexsynthesen	- 103 -
5.	Verhaltensspezifische Messungen	- 111 -
5.1	Magnetisches Moment	- 111 -
5.2	Waschtests	- 115 -
5.3	Cyclovoltammetrische Messungen	- 116 -

## Inhaltsverzeichnis

6.	Zusammenfassung	- 121 -
7.	Summary	- 131 -
8.	Experimenteller Teil	- 139 -
8.1	Eduktsynthesen	- 143 -
8.2	Ligandsynthesen	- 156 -
8.2.1	Heteroarylphosphine	- 156 -
8.2.2	Phenolat-Pyridyl-Liganden	- 169 -
8.2.3	Bisglyoxim-Derivate	- 181 -
8.3	Komplexsynthesen	- 189 -
9.	Kristallografischer Appendix	- 211 -
9.1	Allgemeines	- 211 -
9.2	Kristallstrukturen selbst synthetisierter Verbindungen	- 212 -
10.	Literaturverzeichnis	- 227 -

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

HqnH	8-Hydroxychinolin
Å	Angström, $10^{-10}$ m
acac	Acetylacetonat
Alox	Aluminiumoxid
B	Base
babipy	6,6'-Bisacetyl-2,2'-bipyridin
bfbipy	6,6'-Bisformyl-2,2'-bipyridin
Bipy, bipy	Bipyridin
bmpbipy	6,6'-Bis(2-methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin
bmphén	2,9-(2,2'-Bismethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin
bmppy	2,6-Bis(2-methoxyphyl)pyridin
Bn	Benzyl
d	day, Tag (engl.)
DCM	Dichlormethan
DMAE	<i>N,N</i> -Dimethylaminoethanol
DMC	Dimethylcarbonat
DME	Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
Dmg	Dimethylglyoxim
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
EDTA, edta	Ethylendiamintetraacetat
eq	Äquivalente
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOH	Ethanol
Fa.	Firma
Feinvakuum	( $\sim 10^{-1}$ - $10^{-3}$ mbar)
h	hour, Stunde (engl.)
H(pbipy)	6-(2-Hydroxyphenyl)-2,2'-bipyridin

## Abkürzungsverzeichnis

H <sub>2</sub> (baobipy)	6,6'-Bisacetyloxim-2,2'-bipyridin
H <sub>2</sub> (bfobipy)	6,6'-Bisformyloxim-2,2'-bipyridin
H <sub>2</sub> (bfophen)	1,10-Phenanthrolin-2,9-bisformyloxim
H <sub>2</sub> (bpphen)	2,9-(2,2'-Bishydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin
H <sub>2</sub> (bppy)	2,6-Bis(2-hydroxyphenyl)pyridin
HqnH	8-Hydroxychinolin
HR	high resolution, Hochauflösung (engl.)
htimp	Tris(imidazol-2-yl)phosphin
<i>i</i> Pr, <i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarotspektroskopie
Kat., kat.	Katalysator, katalytisch
KZ	Koordinationszahl
L	koordiniertes Lösungsmittel als neutraler Donor-Ligand
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
M	Metall
m-	meta
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeI	Methyliodid
MeOH	Methanol
min	Minuten
mpbipy	6-(2-Methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i> Bu, <i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
NBu-bisq	<i>N</i> -Butyl-2,2'-bis(8-hydroxychinolin)
NMe-bisq	<i>N</i> -Methyl-2,2'-bis(8-hydroxychinolin)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (engl.)
NOBS	Nonanoyloxybenzolsulfonat
<i>n</i> Pr, <i>n</i> Pr	<i>n</i> -Propyl
o-	ortho
p-	para
Ph	Phenyl

phen	1,10-Phenanthrolin
Py, py	Pyridin
R	undefinierter org. Rest
RT	Raumtemperatur
<i>s</i> Bu, <i>s</i> Bu	<i>sek</i> -Butyl
TAED	Tetraacetylenhydriamin
TBDMSCl	<i>tert</i> -Butyldimethylsilylchlorid
TBDPSCl	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilylchlorid
tbimp	Tris(1-methylbenzimidazol-2-yl)phosphin
<i>i</i> Bu, <i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
tdmimp	Tris(4,5-dimethylimidazol-2-yl)phosphin
THF	Tetrahydrofuran
timp	Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin
TIMP-Liganden	} { allg. für Tris(azaaryl)phosphin-Liganden/-Komplexe (inkl. Tris(2-pyridyl)phosphin)
TIMP-Komplexe	
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
tpyp	Tris(2-pyridyl)phosphin
ttmimp	Tris(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)phosphin
vgl.	vergleiche
X	Anion, anionischer Ligand





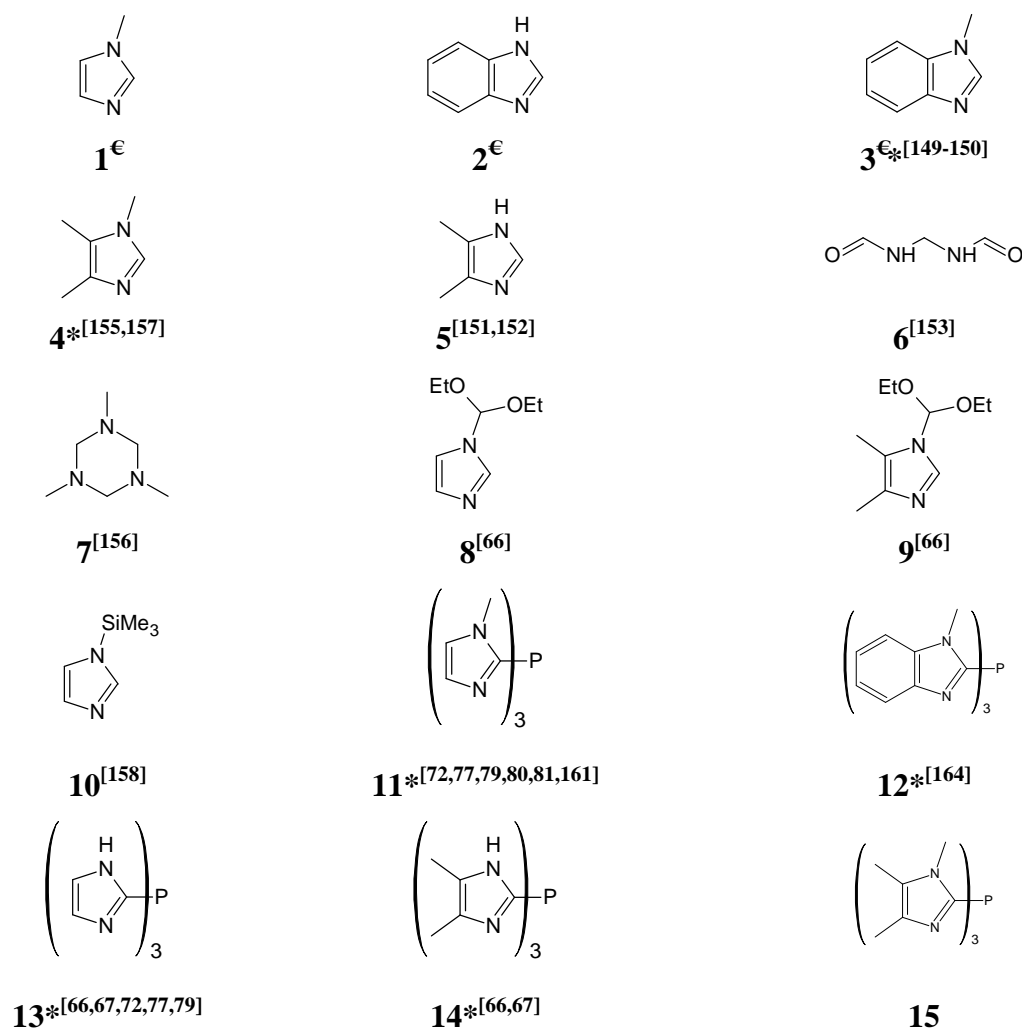
---

## Verbindungsverzeichnis

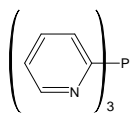
---

Nachfolgende Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit primär thematisiert. Literaturbekannte Verbindungen sind mit einer entsprechenden Referenz gekennzeichnet. Literaturbekannte Verbindungen die im Rahmen der Arbeit durch neue, deutlich verbesserte Synthesewege dargestellt wurden sind mit \* markiert. Im Chemikalienhandel käufliche Verbindungen sind mit € markiert. Verbindungen die mittels Röntgendiffraktometrie strukturell charakterisiert wurden sind mit # markiert. Die zugehörigen Strukturdaten sind dem kristallographischen Appendix zu entnehmen.

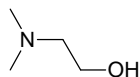
Organische Verbindungen und Liganden:



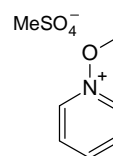
# Verbindungsverzeichnis



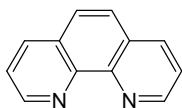
**16\***<sup>[77,82-95]</sup>



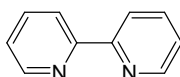
**17**<sup>[169]</sup>



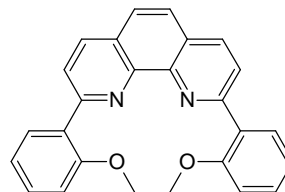
**18**



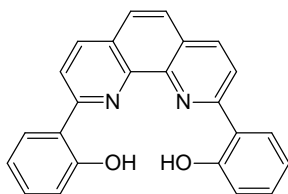
**19**<sup>€</sup>



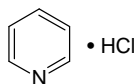
**20**<sup>€</sup>



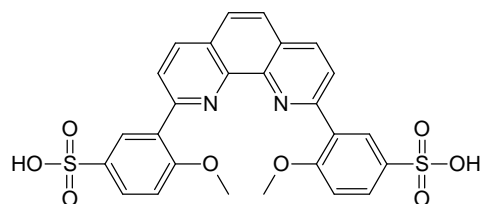
**21\***<sup>[111]</sup>



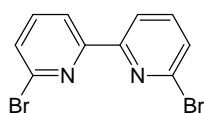
**22\***<sup>[111]</sup>



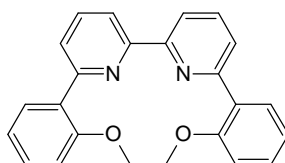
**23**<sup>€</sup>



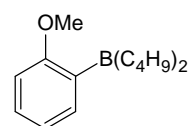
**24**



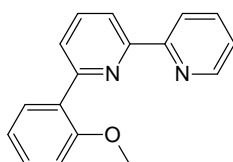
**25**<sup>[188a]</sup>



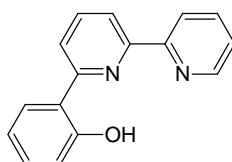
**26**



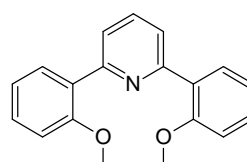
**27**<sup>[190]</sup>



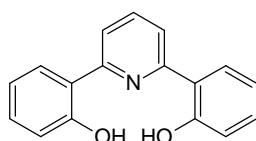
**28\***<sup>[191]</sup>



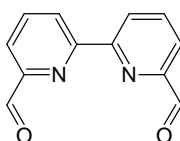
**29**



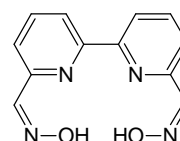
**30\***<sup>[193]</sup>



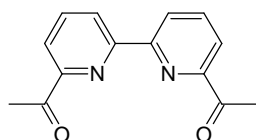
**31\***<sup>[193]</sup>



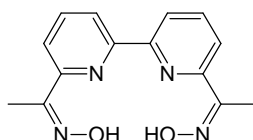
**32**



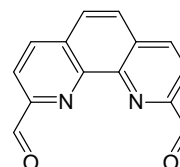
**33**



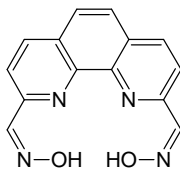
**34**



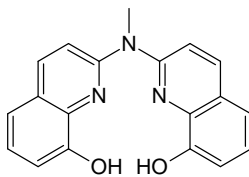
**35**



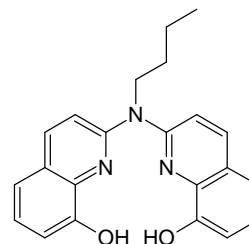
**36\***<sup>[117]</sup>



**37\***<sup>[117]</sup>

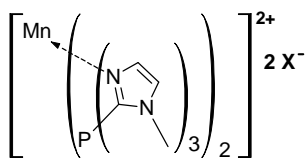


**38**<sup>€</sup>

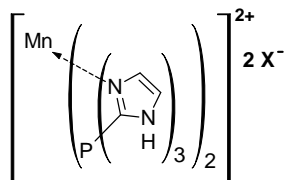
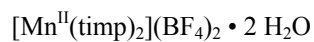


**39**<sup>€</sup>

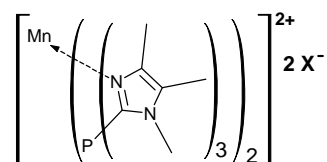
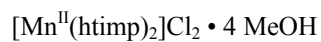
Komplexverbindungen:



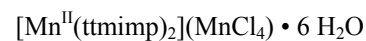
**40#**



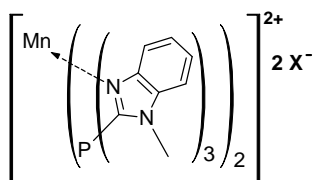
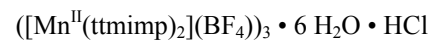
**41#**



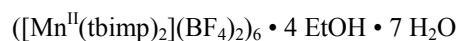
**42#**



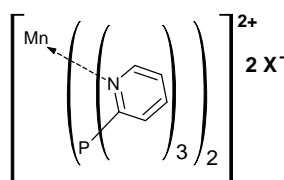
**43#**



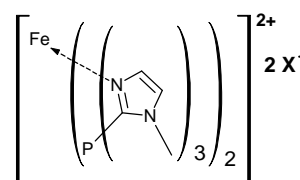
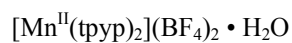
**44#**



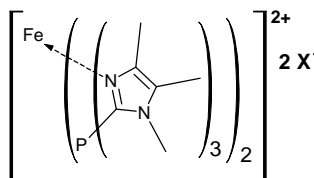
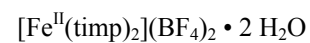
**45#**



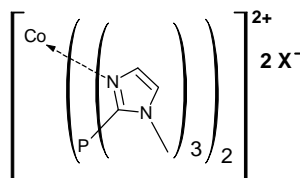
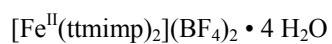
**46#**



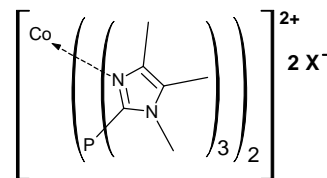
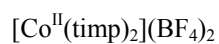
**47#**



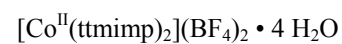
**48#**



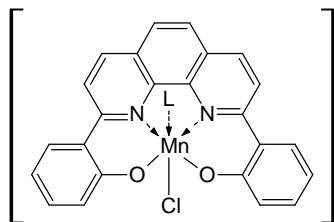
**49#**



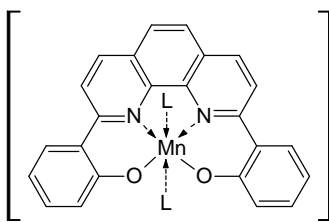
**50#**



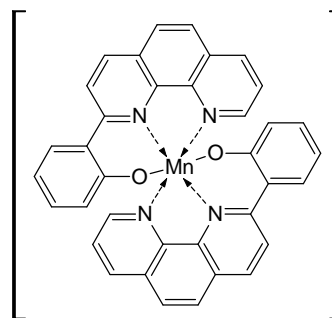
# Verbindungsverzeichnis



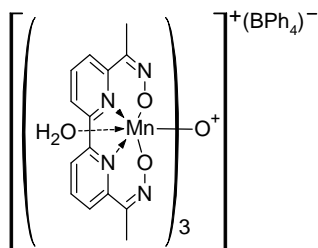
**51<sup>[111a]</sup>**  
 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bpphen})(\text{Cl})(\text{L})]$



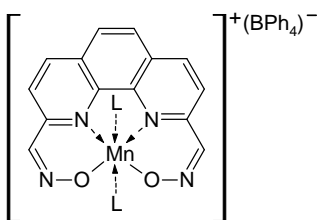
**52**  
 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bpphen})(\text{L})_2]$   
 L = MeOH



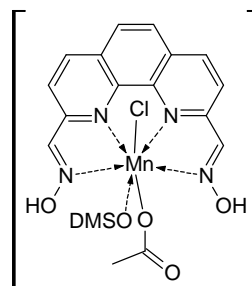
**53**  
 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pbipy})_2]$



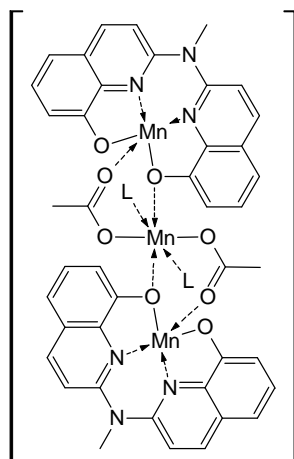
**54**  
 $[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu\text{-O})(\text{baobipy})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{BPh}_4)^-$



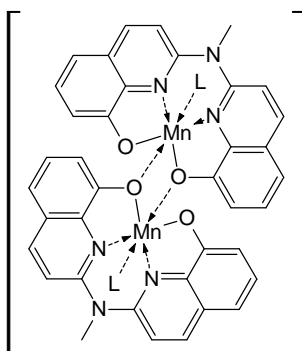
**55**  
 $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bfophen})(\text{L})_2](\text{BPh}_4)^-$   
 L = Pyridin



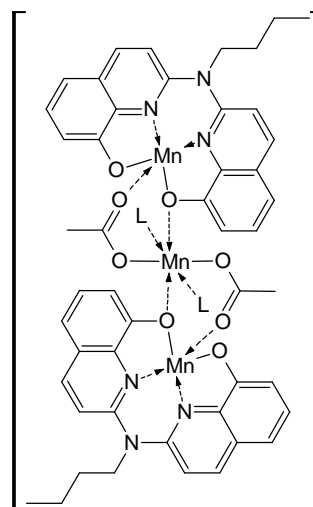
**56**  
 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2(\text{bfophen}))(\text{OAc})(\text{dmso})(\text{Cl})]$   
 • DCM



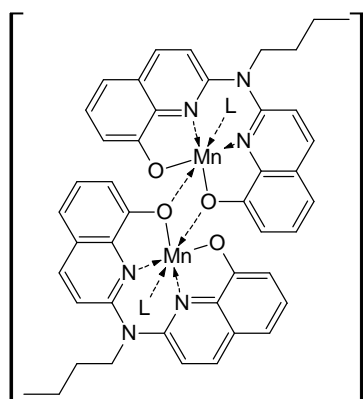
**57**  
 $[\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{NMe-bisq})_2(\text{OAc})_2(\text{L})_2]$   
 L = MeOH



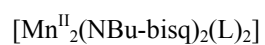
**58**  
 $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{NMe-bisq})_2(\text{L})_2]$   
 L = H<sub>2</sub>O



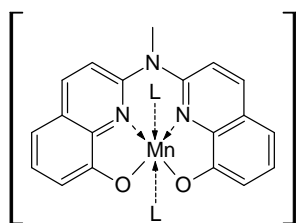
**59#**  
 $[\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{NBU-bisq})_2(\text{OAc})_2(\text{L})_2]$   
 L = MeOH



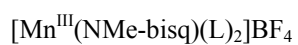
**60#**



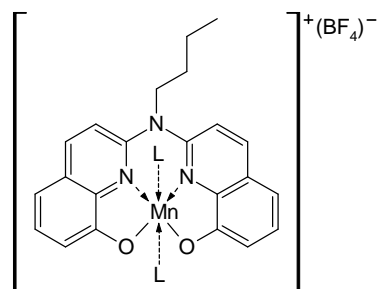
L = H<sub>2</sub>O



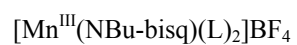
**61**



L = MeOH



**62**



L = MeOH



---

## 1. Einleitung

---

Ungewollte Verfärbungen auf Textilien oder bei der Papierherstellung werden häufig durch die Anwesenheit eines konjugierten  $\pi$ -Systems hervorgerufen. Diese Flecken können durch oxidatives Bleichen entfernt werden.<sup>[1]</sup> Da etwa 60% (über 1,3 Millionen Tonnen jährlich) der weltweiten Wasserstoffperoxidproduktion zum Bleichen unerwünschter Chromophore verbraucht wird, ist der Vorgang von enormer wirtschaftlicher Bedeutung. Dabei sind zwei Wirkmechanismen zu unterscheiden, wie ein Bleichmittel einen Fleck entfärbt: Entweder durch Abbau des Chromophors und Erhöhung dessen Wasserlöslichkeit oder durch Verschiebung dessen Absorptionsspektrums in den nicht sichtbaren Bereich.<sup>[2]</sup>

Das Bleichen von Flecken auf Textilien ist keineswegs ein trivialer Prozess, denn viele Anschmutzungen bestehen aus wasserunlöslichen Ablagerungen auf der Textiloberfläche oder sind sogar in die Gewebestruktur eingedrungen. In modernen Waschmitteln wird durch Beimengung von Hilfsstoffen wie Tensiden gewährleistet, dass ein Großteil der Anschmutzungen gelöst wird und in der wässrigen Phase gebleicht oder mit dieser ausgeschwemmt werden kann. Somit findet der überwiegende Teil der Bleichprozesse in Lösung statt, wo dies aufgrund der homogenen Reaktionsumgebung deutlich unproblematischer ist. Da jedoch die auf der Faser verbleibenden Anschmutzungen davon weitgehend unberührt bleiben, ist es von Vorteil, wenn ein für die Aktivierung von Wasserstoffperoxid eingesetztes Katalysatorsystem eine gewisse Affinität für die Anschmutzung oder das Gewebe besitzt und bis zu einem gewissen Grad in die Faser eindringen kann. Des Weiteren sollte ein Katalysatorsystem mit allen typischen Inhaltsstoffen einer Waschmittelrezeptur kompatibel sein, und durch andere im Waschmittel anwesende Komplexbildner wie EDTA, Phosphate, Polycarboxylate und Phosphonate nicht zerstört werden.

Das selektive Bleichen von Flecken bleibt in jedem Fall eine technisch schwierige Aufgabe, da viele Textilfarben Phenolgruppen enthalten, die den Chromophoren von Verschmutzungen stark ähneln. Daher besteht einer der Hauptnachteile der konventionellen Bleichverfahren darin, dass insbesondere bei wiederholtem Waschen eine Beschädigung der Farbe oder der Faser eines Textils früher oder später zwangsweise eintritt.<sup>[3]</sup>

Die meistverwendete Textilfaser ist Baumwolle, die aus Cellulose besteht. Während des Bleichprozesses mit zu starken Bleichmitteln kann es dabei zum oxidativen Abbau der Cellulose kommen.

## Einleitung

Dieser Abbau erfolgt über eine Hydrolyse der Cellulose, welche insbesondere durch alkalische Bedingungen beschleunigt wird. Die resultierende Schwächung des Gewebes führt langfristig zum Verlust der mechanischen Belastbarkeit.<sup>[4]</sup>

Sowohl aus wirtschaftlicher als auch aus ökologischer Sicht gibt es somit zahlreiche Gründe zur Verbesserung der bestehenden Bleichverfahren:

- Verringerung der Waschtemperatur ( $\leq 30\text{ °C}$ ): Reduzierung des Energieverbrauchs beim Waschvorgang und Erschließung neuer Märkte in Schwellenländern, in denen noch häufig bei Umgebungstemperatur gewaschen wird.
- Vermeidung von umweltschädlichen, toxischen und/oder halogenierten Abfallprodukten.
- Reduzierung der Gesamtchemikalienmenge und des beim Waschvorgang anfallenden organischen Abfalls durch Optimierung des Bleichprozesses.

Umweltfreundliche Bleichkatalysatoren zur Aktivierung des günstigen Oxidationsmittels  $\text{H}_2\text{O}_2$  bieten ein großes Potential, diese Herausforderungen zu lösen. Als langfristiges Ziel wird die katalytische Aktivierung von Luftsauerstoff zum Bleichen unerwünschter Chromophore angestrebt. Dadurch könnte der Chemikalienverbrauch und die Kosten drastisch gesenkt werden.<sup>[6]</sup> Wenn ein Komplex gefunden werden würde, der bei moderaten Temperaturen die Oxidation durch molekularen Sauerstoff katalysieren würde, könnte ein riesiger Markt für die Waschmittelfirmen erschlossen werden, da es noch sehr viele Menschen auf der Welt gibt, die ohne Strom bzw. warmes Wasser ihre Wäsche waschen müssen. Zum jetzigen Zeitpunkt ist ein solcher Katalysator allerdings noch nicht in Sicht. Diesbezüglich sei auch auf einen weiteren Aspekt bei der angestrebten Absenkung der Waschtemperatur und der Chemikalienmenge hingewiesen. Insbesondere die sich ändernden Waschgewohnheiten und fortschreitende Entwicklung hin zu möglichst niedrigen Waschtemperaturen resultiert nicht nur in einer Absenkung der Reinigungs- und Bleichleistung traditioneller Systeme, sondern auch zu starken Einbußen bezüglich der Hygienisierung der Textilien. Diesbezüglich ist bereits bekannt, dass eine thermische Keimtötung wie im Falle der Kochwäsche großteils durch die mikrobiozide Wirkung der eingesetzten Bleichaktivatoren kompensiert wird, jedoch auch dort bemerkenswerte Unterschiede in der Wirksamkeit beobachtet werden können.<sup>[5]</sup>



---

## 2. Aufgabenstellung

---

Ausgangspunkt dieser Arbeit ist die Synthese drei- oder vierzähliger *N,O*-Chelatliganden, welche befähigt sein sollen ein Manganatom zu koordinieren und dieses in unterschiedlichen Oxidationsstufen zu stabilisieren. Die vorliegende Arbeit befasst sich diesbezüglich primär mit tripodalen *N*-Donor-Ligandsystemen, die Mangan als Neutralliganden facial koordinieren können. Des Weiteren finden vierzählige  $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Donor-Chelatliganden auf Basis des bekannten Strukturmotivs der Salene Verwendung. Auf Basis dieser Liganden sollen dann die entsprechenden Koordinationsverbindungen mit geeigneten Metallpräkursoren dargestellt werden. Die synthetisierten Mangan-Komplexverbindungen sollen dabei als Bleichkatalysatoren zur Aktivierung des günstigen Oxidationsmittels  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Waschmitteln verwendbar sein. Daher müssen diese in wässriger Umgebung und weitestgehend unabhängig vom  $\text{pH}$ -Wert stabil sein und eine hohe Resistenz gegen den Zerfall zu Braunstein aufweisen. Die Möglichkeit einer katalytischen Aktivierung von Wasserstoffperoxid zum oxidativen Abbau von sichtbaren Anschmutzungen ist dabei von enormer wirtschaftlicher Bedeutung. Insbesondere die Kooperation mit der *Fa. HENKEL* bedingt eine hohe Motivation bei der Entwicklung katalytischer Spezies, welche effektiv in der Textilbleiche eingesetzt werden können. Die so erhaltenen Bleichkatalysatoren sollen weiterhin mit allen typischen Inhaltsstoffen einer Waschmittelrezeptur kompatibel sein, und durch andere im Waschmittel anwesende Stoffe nicht zerstört werden. Der Schwerpunkt auf die Verwendung von Mangan als redoxaktives Zentrum ergibt sich zunächst daraus, dass dieses eine Vielzahl möglicher Oxidationsstufen annehmen kann und stabile Verbindungen bildet, sowie dessen biologischer Unbedenklichkeit. Ein weiterer Vorteil ist die Tatsache, dass bereits eine Aktivierung von Wasserstoffperoxid in natriumcarbonathaltigen Waschmitteln durch Mangansalze und Mangankomplexverbindungen nachgewiesen werden konnte, wobei insbesondere durch die *Fa. UNILEVER* herausragende Ergebnisse mit zu in dieser Arbeit verwendeten, strukturverwandten Ligandsystemen veröffentlicht wurden (Kap. 3.4.1).<sup>[10,11,12]</sup>



---

### 3. Theoretische Einführung

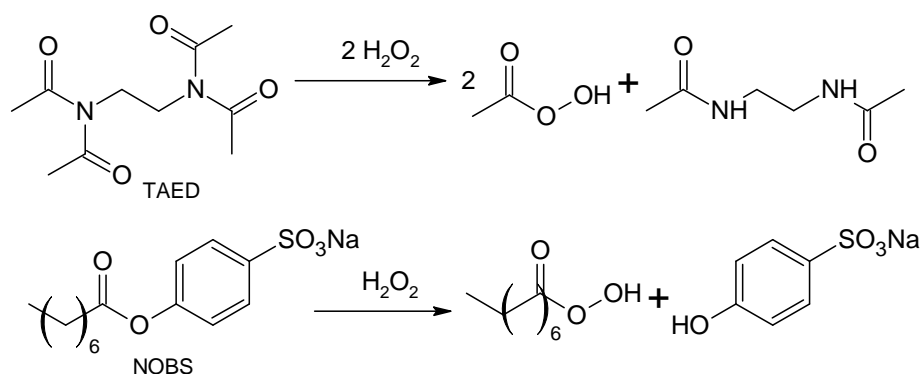
---

#### 3.1 Traditionelle Bleichverfahren

Eine der ältesten bekannten Methoden Flecken der oben genannten Art zu entfernen ist das Bleichen mit Luftsauerstoff unter Einwirkung von ultravioletter Strahlung. Das Wäschestück wurde dafür einfach in die Sonne gehängt. Dieser Prozess ist jedoch sehr langwierig, wenn eine akzeptable Ausbleichung des Stoffes gewünscht wird.

Zum Entfärben von Verschmutzungen auf Textilien werden seit Jahrzehnten oxidative Bleichmittel in Waschmitteln verwendet. Lange Zeit wurden überwiegend Hypochlorit-haltige Bleichmittel genutzt. Diese bleichen Chromophore schon bei geringen Temperaturen sehr wirkungsvoll. Der große Nachteil an der Chlorbleiche ist jedoch, dass sie auch die Textilfasern angreifen und zu toxischen Nebenprodukten führen, die den Menschen und die Umwelt belasten. Die Entstehung toxischer Abfallprodukte geschieht beispielsweise durch die Chlorierung von organischen Verbindungen und/oder Freisetzung von Chlorgasen in saurer Umgebung. Daher spielen Hypochlorit-haltige Bleichmittel heutzutage in Europa keine große Rolle mehr und werden lediglich vereinzelt noch zum Bleichen von Papier und Pulpe verwendet.<sup>[1]</sup> Die Verwendung von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) im Vergleich zu Bleichmitteln auf Hypochlorit-basis ist relativ teuer. Bei seiner Zersetzung werden radikalische Oxidantien wie  $^1\text{O}_2$ ,  $\text{HO}\cdot$  und  $\text{HOO}\cdot$  erzeugt; als Zersetzungsprodukte entstehen lediglich Wasser und Sauerstoff. Obwohl  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei hohen Temperaturen (70 - 90 °C) ein sehr wirkungsvolles Bleichmittel ist, kann es aufgrund seiner ätzenden Wirkung und geringen Stabilität nicht direkt als Bestandteil von Waschmitteln genutzt werden. Auf Grund mangelnder Effektivität und Reaktivität muss, damit der Bleichprozess effektiv stattfindet, ein großer Überschuss Wasserstoffperoxid, sowie zahlreiche andere Hilfsstoffe eingesetzt werden. Als Beispiele für diese Stoffe wären EDTA, Phosphate, Tenside und Zeolithe zu nennen. Bereits eine Reduzierung der bislang benötigten Überschüsse an bleichaktiven Stoffen und der eingesetzten Nebenreaktanden besitzt das Potenzial einer gewaltigen Einsparmöglichkeit, sowie einer Reduzierung der anfallenden Nebenprodukte und damit einer deutlichen Entlastung der Umwelt. Als Alternative zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurden Waschmitteln seit dem frühen 20. Jahrhundert Perborate, wie Natriumperborat ( $\text{NaBO}_4$ ) zugesetzt. Hieraus leitet sich auch der Name des ersten, perborathaltigen Waschmittels Persil (PERborat und SILikat) ab.

Die zugesetzten Silikate sind dabei sogenannte Zeolithe (Gerüstsilikate), welche als Ionenaustauscher und damit als Wasserenthärter fungieren. Perborate zerfallen in wässriger Lösung zu Borsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$  bzw.  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$  in alkalischem Milieu) und Wasserstoffperoxid. Ihre volle Wirkung entfalten diese jedoch erst bei Waschttemperaturen oberhalb von  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Neben  $\text{H}_2\text{O}_2$  werden bei der Hydrolyse von Perboraten auch große Mengen umweltbelastender Borate gebildet. Diese lassen sich in Klärwerken nur schlecht entfernen und gelangen somit in die Umwelt. Innerhalb der letzten 15 Jahre wurden Perborate durch andere feste Peroxidquellen, deren Abbauprodukte deutlich weniger kritisch sind, ersetzt. Heutzutage wird überwiegend Natriumpercarbonat ( $2\text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{ H}_2\text{O}_2$ ) in Waschmittel verwendet. Dieses erfordert zwar immer noch hohe Temperaturen, ist aber aus Naturschutzsicht heraus weitgehend unbedenklich, da als Abfallprodukt Natriumhydrogencarbonat entsteht. Zusätzlich setzt Natriumpercarbonat einen Carbonatpuffer frei, der die Waschlauge bei  $\text{pH} = 10$  puffert. Da jedoch auch hier gute Bleichresultate erst bei Temperaturen zwischen  $70\text{ }^\circ\text{C}$  und  $90\text{ }^\circ\text{C}$  erreicht werden, müssen zusätzlich Bleichaktivatoren verwendet werden, die ein effektives Bleichen auch bei geringeren Temperaturen ( $40\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ ) ermöglichen.<sup>[6]</sup> Eine Möglichkeit, die Aktivierungstemperatur herabzusetzen, besteht in der Verwendung von Persäuren. Diese setzen bleichaktive O-Radikalspezies (und die entsprechende Carbonsäure) schon bei geringen Temperaturen frei. Da die meisten Percarbonsäuren jedoch recht instabil sind, können sie nicht direkt als Bestandteil des Waschmittels genutzt werden. Stattdessen werden häufig Vorstufen verwendet, die erst in Lösung mit Natriumpercarbonat die entsprechenden Percarbonsäuren bilden. Zu den heute gebräuchlichsten Acylierungsmitteln und Percarbonsäurebildnern für  $\text{H}_2\text{O}_2$  zählen Tetraacetythyldiamin (TAED) und Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS) (Schema 1).



**Schema 1:** Bildung von Persäuren durch Reaktion der Bleichaktivatoren TAED und NOBS mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

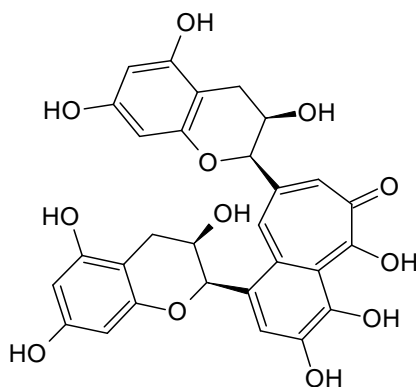
Abgeleitet von Verbindungen wie TAED und NOBS kann durch Variation der Kohlenstoffkettenlänge ein breites Spektrum entsprechender Derivate dargestellt werden. Dadurch wird die Lipophilie der entstehenden Persäure gesteuert und somit ihre Neigung zur

Oxidation öligter Flecken erhöht oder erniedrigt. Das Bleichen öligter Verschmutzungen kann dadurch entscheidend verbessert werden.<sup>[2]</sup> Der Nachteil der Verwendung dieser Vorstufen ist, dass große Mengen organischer Abfall beim Waschen anfallen, wie z.B. bei TAED das Diacetylenylendiamin, da nur zwei der vier Acylgruppen auf Wasserstoffperoxid übertragen werden. Des Weiteren sind auch die aus den Percarbonsäure während der Bleichreaktion gebildeten Carbonsäuren Abfall. Da ca. 5 % eines käuflich erhältlichen Waschmittels aus TAED/NOBS besteht, gelangen dadurch jährlich beträchtliche Mengen organischen Abfalls in das Abwasser. Diese organischen Abfälle sind relativ gut biologisch abbaubar, jedoch führen sie in Kläranlagen zu einer erhöhten Klärschlamm-Bildung. Dieser muss kostenintensiv als Sondermüll entsorgt werden. Durch einen Katalysator für die Aktivierung von Wasserstoffperoxid bei niedrigen Temperaturen würde es zu einer wesentlichen Entlastung der Kläranlagen kommen.

### 3.2 Anschmutzungen

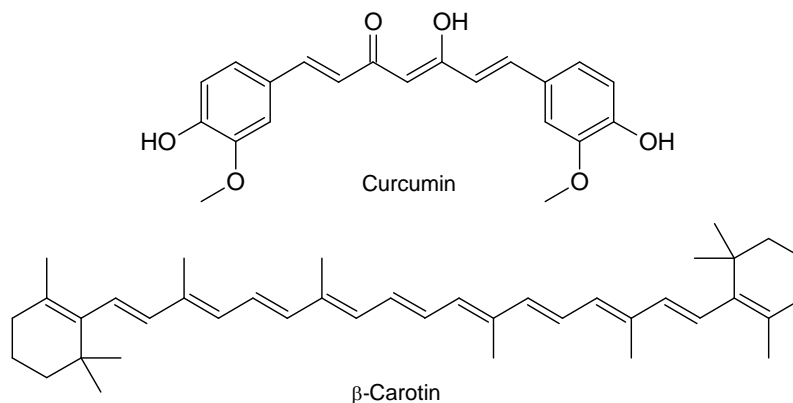
Flecken auf Textilien, die gebleicht werden können, lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Hydrophile Flecken, wie Tee-, Wein- oder Fruchtflecken, und hydrophobe Flecken, wie ölige Lebensmittelflecken.

Hydrophile Flecken gehen auf Polyphenolverbindungen zurück. Dazu zählt Theaflavin, ein gelb-oranger Farbstoff, der in schwarzem Tee vorkommt (Abbildung 1). Zur Oxidation hydrophiler Verschmutzungen sind nur wenige Mechanismen bekannt. Ein Ansatz geht von einem nukleophilen Angriff von in alkalischem Milieu deprotoniertem  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder einer Persäure auf das konjugierte  $\pi$ -System des Chromophors aus. Dabei entstehen Epoxide, die nach Ringöffnung Diole ergeben.<sup>[6,7]</sup>



**Abbildung 1:** Molekülstruktur von Theaflavin.

Hydrophobe Flecken unterscheiden sich dagegen chemisch sehr stark voneinander. Interessanterweise sind die hauptfarbgebenden Chromophore relativ labile Substanzen. Dazu zählen unter Anderem  $\beta$ -Carotin, der orange Farbstoff von Karotten, und Curcumin, welches z. B. Curry und Senf seine gelbe Farbe verleiht (Abbildung 2). Curcumin ist beispielsweise eine relativ labile Verbindung und wirkt bekanntermaßen als Antioxidans, wobei es insbesondere reaktive sauerstoffbasierte Radikale abfangen kann.<sup>[8]</sup> Unter den in der Waschflotte üblichen Bedingungen ( $\text{pH} \approx 10$ ) wird dieses sehr schnell hydrolysiert. Des Weiteren scheinen auch Spuren von Metallionen den chemischen Abbau von Curcumin bei hohen pH-Werten zu begünstigen.<sup>[9]</sup> In einer hydrophoben Speiseölmatrix können diese Chromophore jedoch zu äußerst hartnäckigen Flecken werden, die auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder kurzkettige Persäuren kaum reagieren. An dieser Stelle erweist sich die Möglichkeit, die Lipophilie der entstehenden Persäuren beeinflussen zu können, nicht nur als sinnvoll, sondern als notwendig.



**Abbildung 2:** Molekülstrukturen von Curcumin und β-Carotin.

Um Bleichmittel auf ihre Wirksamkeit gegenüber allen Arten von Flecken zu testen, und um sie miteinander vergleichen zu können, werden standardisierte Flecken verwendet. Die bekannteste Methode basiert auf dem sogenannten BC-1-Fleck. Dazu wird ein Stück Baumwolle ausgiebig mit Tee gekocht. Die entstehende Anschmutzung lässt sich mit klassischen Waschmitteln nur schwer entfernen, reagiert jedoch sehr gut auf Oxidationsmittel. Zur Bestimmung der Bleichwirkung wird die Reflexion von Licht vor und nach dem Waschvorgang gemessen.<sup>[2]</sup>

### 3.3 Bleichkatalyse durch Übergangsmetallionen

Dass Übergangsmetallionen eine katalytische Aktivierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bewirken können, ist seit den 1980er Jahren bekannt. Mangan bietet sich hierfür besonders an, da es ökologisch unbedenklich ist und keine toxische Wirkung auf den Menschen bekannt ist. Die Redox-Eigenschaften von Mangan sind ebenfalls von Vorteil: Mangan kann alle Oxidationsstufen von -3 bis +7 annehmen, wobei jedoch +2, +3, +4, und +7 die stabilsten sind. Diesbezüglich konnte bereits bewiesen werden, dass eine Aktivierung von Wasserstoffperoxid in natriumcarbonathaltigen Waschmitteln durch Mangansalze erfolgen kann.<sup>[10]</sup> Die Entstehung freier Mangan(II)-Ionen in der alkalischen Waschlösung muss jedoch auf jeden Fall unterbunden werden, da es durch Oxidation mit Luftsauerstoff zur Entstehung von Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ) kommen kann. Dieser würde auf der Wäsche unerwünschte, sehr hartnäckige braun-schwarze Flecken hinterlassen. Aus diesem Grund müssen die Manganionen durch Komplexierung in Lösung gehalten und stabilisiert werden. Eine weitere Möglichkeit die Ablagerung von Braunstein zu unterdrücken besteht darin, durch Verwendung von mit Mangan beladenen Zeolithen die Freisetzungsgeschwindigkeit zu kontrollieren, jedoch ist hierbei der Erfolg nicht zufriedenstellend.<sup>[11]</sup>

Allgemein weisen Komplexverbindungen mit mehrzähligen Chelatliganden eine deutlich höhere Stabilität auf, als dies bei Komplexen mit einzähligen Liganden möglich wäre, da die Bildung entropisch begünstigt ist und ein Ligandenaustausch einzelner Liganden gegen Solvensmoleküle nicht stattfinden kann. Von Vorteil ist es, wenn die Liganden Mangan in mehreren Oxidationsstufen stabilisieren können, da sich die Oxidationsstufe während der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Aktivierung ändert.

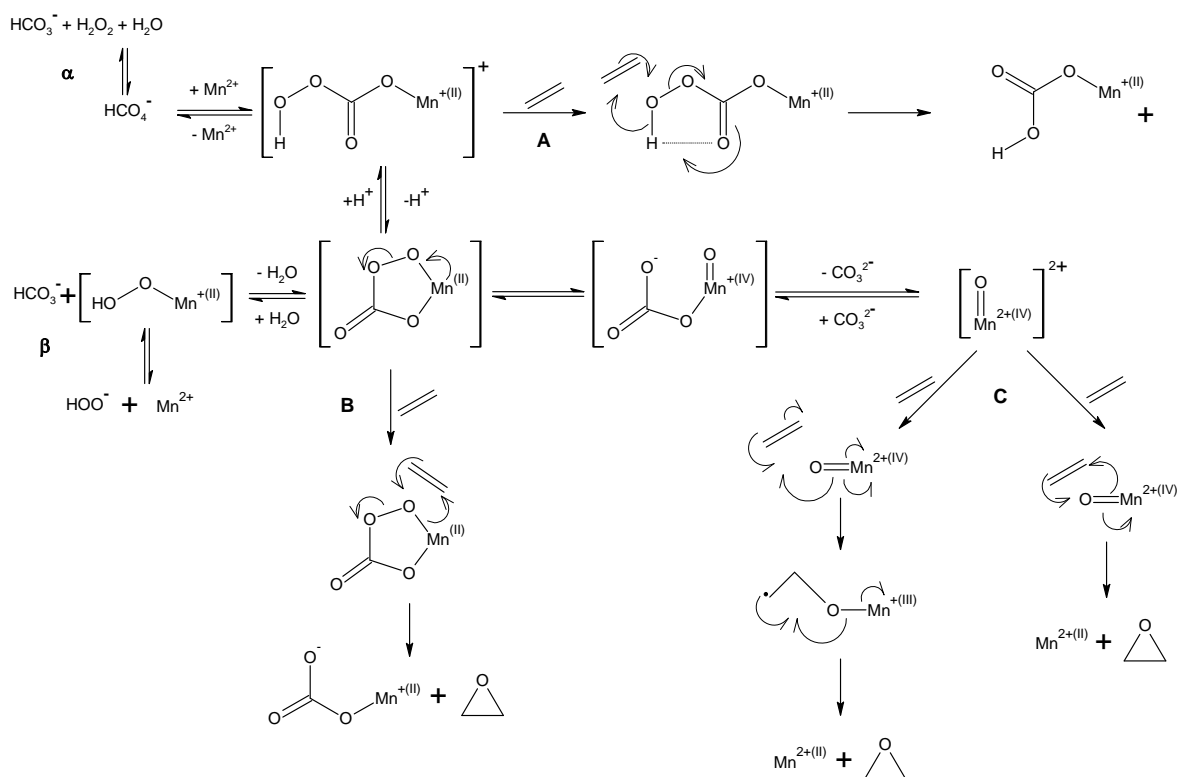
Weitere Ansprüche an einen effizienten Bleichkatalysator sind:

- Vorliegen einer freien Koordinationsstelle, die zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Aktivierung genutzt werden kann.
- Hydrolysestabilität in alkalisch-wässrigen Lösungen.
- Selektives Bleichen von Flecken ohne das Textilgewebe oder andere Farbstoffe zu beschädigen.
- Wasserlöslichkeit und biologische Abbaubarkeit.
- Guter Kosten-Nutzen-Faktor.



Insbesondere die daran gekoppelte wirtschaftliche Bedeutung bedingt eine hohe Motivation, die Problemstellungen bei der Entwicklung katalytischer Spezies, welche effektiv in der Textilbleiche eingesetzt werden können, zu bewältigen. Dies führt weltweit zu einer entsprechend intensiven Beschäftigung mit diesem Thema. In einer Vielzahl von Patentveröffentlichungen werden bereits verschiedenste Ligandkonzepte erwähnt, die in ihrer Form als Mangan-, Eisen-, Kupfer-, und Cobaltkomplexe Wasserstoffperoxid aktivieren können.<sup>[12]</sup> Die entsprechenden bereits patentierten Komplexverbindungen zeichnen sich allerdings überwiegend durch eine geringe Aktivität aus und werden daher nicht in der Praxis verwendet.

Wie Mangan Wasserstoffperoxid aktiviert, ist noch weitgehend ungeklärt. Die Entdeckung, dass Mangan in Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in einem Bicarbonatpuffer die Epoxidierung von Alkenen katalysiert, rief jedoch viel Forschungsinteresse hervor. Intensiv wurde der Mechanismus von BURGESS *et al.* untersucht.<sup>[13]</sup> Basierend auf den dort gewonnen Erkenntnissen konnte die Beteiligung von Singulett-Sauerstoff oder radikalische Mechanismen ausgeschlossen werden, da die Oxidation in Inertgasatmosphäre ebenso schnell abläuft wie in Anwesenheit von Sauerstoff, welcher als Diradikal eine radikalisch ablaufende Reaktion beeinflussen würde.



**Schema 2:** Von BURGESS *et al.* postulierte Abläufe bei der Epoxidierung von Alkenen durch Mn(II)-Verbindungen; neutrale Donor-Liganden die das Metallzentrum stabilisieren, wurden der Übersichtlichkeit halber unterschlagen.<sup>[13]</sup>

Daher scheint der in Schema 2 gezeigte Mechanismus wahrscheinlicher, wo zunächst eine Peroxocarbonatmangan(II)-Spezies gebildet wird. Dies geschieht entweder durch direkte Reaktion des Mangan(II)ions mit Percarbonat (Schema 2,  $\alpha$ ) oder über einen Mangan(II)-Peroxokomplex, der im Anschluss mit einem Hydrogencarbonation reagiert (Schema 2,  $\beta$ ).

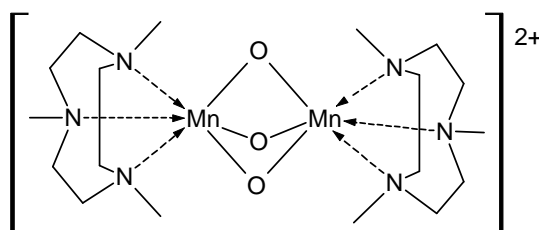
Das Alken kann entweder direkt von einer kationischen Mangan(II)-Percarbonsäure-Spezies (Schema 2, A) angegriffen werden, oder von einer neutralen, cyclischen Mangan(II)-Percarbonat-Spezies (Schema 2, B), welche unter basischen Bedingungen wahrscheinlicher auftritt. Als Endprodukte entstehen in beiden Fällen ein Epoxid und eine Mangan(II)-Spezies. Denkbar ist auch, dass von der cyclischen Mangan(II)-Percarbonat-Spezies unter Abspaltung von Carbonat direkt ein Sauerstoff auf das Manganatom übertragen wird. Dadurch wird dann eine hochvalente Oxomangan(IV)-Zwischenstufe generiert, die anschließend das Alken in einem schrittweisen oder konzertierten Prozess epoxidieren kann (Schema 2, C).

Eventuell wäre es generell vorteilhaft, als Katalysator direkt eine Mangan(IV)-Verbindung einzusetzen, um so Materialverluste bei der Oxidation des Mn(II)-Komplexes, also der Bildung der reaktiven Spezies, zu vermeiden und somit den Gesamtchemikalienverbrauch zu senken. Ziel der aktuellen Forschung besteht nun darin, einen Katalysator zu finden, der Wasserstoffperoxid bei möglichst geringer Temperatur aktiviert. Die Aktivierung von Wasserstoffperoxid mit Mangankomplexen wäre dabei eine der bevorzugten Möglichkeiten. Zwar können auch andere Metallkationen Wasserstoffperoxid aktivieren, Mangan hat jedoch den Vorteil, ökologisch unbedenklich zu sein, da von Mangan(II) keinerlei toxische Wirkung auf Organismen bekannt ist. Die Problemstellung besteht also darin, den Spagat zwischen ausreichender Reaktivität, biologischer Unbedenklichkeit und kostengünstiger Katalysatorsynthese zu schaffen.

### 3.4 Ligandkonzepte

#### 3.4.1 Reine N-Donorliganden

Als eine der ersten in der Wasserstoffperoxidaktivierung durch Mangan hochaktiven Verbindungen wurde bereits in den 1990er Jahren ein zweikerniger Mangan-Komplex durch die Fa. UNILEVER patentiert.<sup>[10,11,12]</sup> Der Ligand, der 1985/86 erstmals von WIEGHARDT *et al.* vorgestellt wurde, wird als Me<sub>3</sub>tacn (1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan) bezeichnet und fällt in die Klasse der neutralen N<sub>3</sub>-Donor-Ligandsysteme. Der mit Mangan(IV) gebildete Komplex diente dort ursprünglich als Modell für das aktive Zentrum des Metalloproteins Photosystem II.<sup>[14]</sup> Die Manganionen liegen beide jeweils in der Oxidationsstufe +4 vor (Abbildung 3).



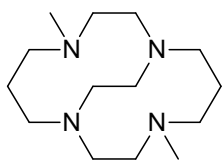
**Abbildung 3:** Der Komplex  $[(\text{Mn})_2(\text{Me}_3\text{tacn})_2(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ .<sup>[10-21]</sup>

Der zweikernige Mangan-Komplex stellte in den 1990er Jahren den ersten Bleichkatalysator dar, der in kommerziellen Waschmitteln verwendet wurde.<sup>[15]</sup> Die Aktivierung von Wasserstoffperoxid durch diesen Komplex funktioniert unter alkalischen Waschbedingungen so gut, dass nicht nur Flecken, sondern auch das Gewebe und dessen Färbung angegriffen werden,<sup>[16]</sup> wobei bei bestimmten Farbstoffen eine bis zu zehn Mal höhere Farbabschwächung als mit TAED auftritt.<sup>[17]</sup> Dies liegt daran, dass sich der Komplex aufgrund seines Löslichkeitsverhaltens auf der Wäschefaser akkumuliert. Zusätzlich kann der Komplex aufgrund der „Stärke“ des Liganden nur sehr schlecht hydrolysiert werden. Bei jedem neuen Waschvorgang ist also mehr Katalysator vorhanden, wodurch immer mehr Wasserstoffperoxid gleichzeitig aktiviert wird. Dies allein führt auf lange Sicht zu einer erheblichen Schwächung des Stoffgewebes. Wird, nach Akkumulation des Katalysators, ein anderes Waschmittel mit einer höheren Wasserstoffperoxidkonzentration verwendet, beispielsweise das eines anderen Herstellers, führt dies konzentrationsbedingt zur sofortigen Zerstörung der Gewebefasern und damit der Wäsche.

Durch Variation des Liganden wurde versucht, das Katalysator-System weiterzuentwickeln, bislang jedoch ohne durchschlagenden Erfolg. Daher werden  $\text{Me}_3\text{tacn-Mn}$ -Komplexe heute nicht mehr in Waschmitteln eingesetzt, sondern finden nur noch Anwendung in diversen Geschirrspülmitteln, wo sie hervorragend geeignet sind beispielsweise Teeablagerungen zu entfernen.

Auch wenn bislang der Mechanismus der Wasserstoffperoxidaktivierung durch Übergangsmetallkomplexe noch weitgehend unverstanden ist, konnte anhand ausführlicher Reaktivitätsstudien am Mangan- $\text{Me}_3\text{tacn}$ -System herausgefunden werden, dass wahrscheinlich auch eine einkernige Spezies bei der Katalyse beteiligt ist.<sup>[18]</sup> Eine dafür geeignete Möglichkeit dies nachzuweisen ergibt sich daraus, dass  $[(\text{Mn})_2(\text{Me}_3\text{tacn})_2(\mu\text{-O})_3](\text{PF}_6)_2$  im Grundzustand aufgrund einer antiferromagnetischen Kopplung über den  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Kern EPR-inaktiv ist.<sup>[19]</sup> EPR-Untersuchungen während der Reaktion führen zu dem Schluss, dass die reaktive Spezies ein  $\text{Mn(IV)}$ -Ion aufweist, da in wässriger Umgebung bei Zugabe einer Catechol-Lösung zum Komplex ein EPR-Signal beobachtet wird, welches durch eine gemischtvalente  $\text{Mn(III)-Mn(IV)}$ -Spezies verursacht wird.<sup>[19,20]</sup> Die Ergebnisse der EPR-Studien werden von verschiedenen Forschergruppen durch einen Elektronentransfer vom Catechol auf den dinuklearen Mangan-Komplex erklärt. Ergänzend wird diese Vermutung dadurch gestützt, dass bei der Verwendung eines wasserlöslichen Phenolderivats (Trolox) die EPR-Signale des beim SET gebildeten Phenoxylradikals nachgewiesen werden konnten.<sup>[20]</sup> Durch weitere Elektronenübertragungsreaktionen entstehen über mono- und dinukleare Komplexe reduzierte Mangan-Spezies, welche durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  reoxidiert werden können, wobei wahrscheinlich  $\text{Mn(IV)/Mn(V)}$ -Oxospezies beteiligt sind.<sup>[20,21]</sup>

Des Weiteren sind in direkter Anlehnung an den Liganden  $\text{Me}_3\text{tacn}$  schon diverse kreuzverbrückte Makrozyklen als neutrale  $\text{N}_4$ -Donor-Ligandsysteme synthetisiert und patentiert worden (Abbildung 4).<sup>[22]</sup> Diese können ein Übergangsmetallkation über die enthaltenen Stickstoffatome in ähnlicher Weise komplexieren, jedoch erreicht keine der untersuchten

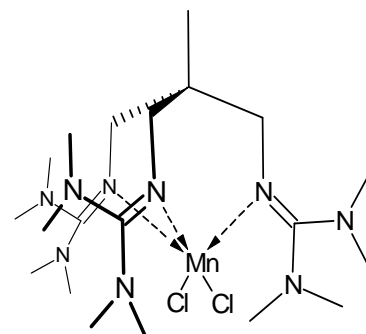


**Abbildung 4:** Beispiel für einen kreuzverbrückten Makrocyclen.<sup>[22,23]</sup>

Verbindungen annähernd die Leistungsfähigkeit des Mangan- $\text{Me}_3\text{tacn}$ -Systems. Entsprechende Manganverbindungen sind mit Mangan(II) und Mangan(III) bekannt und kristallografisch charakterisiert.<sup>[23]</sup> Das Zentralatom wird dabei jeweils verzerrt oktaedrisch durch den Liganden und zwei Chlorid-Anionen koordiniert, wobei im Falle von  $\text{Mn(II)}$  die  $\text{Mn-N}$ -Bindungen

( $\sim 2.33 \text{ \AA}$ ) und  $\text{Mn-Cl}$ -Bindungen ( $\sim 2.46 \text{ \AA}$ ) naturgemäß länger sind als im  $\text{Mn(III)}$ -Fall ( $\sim 2.20 \text{ \AA}$  bzw.  $\sim 2.30 \text{ \AA}$ ).

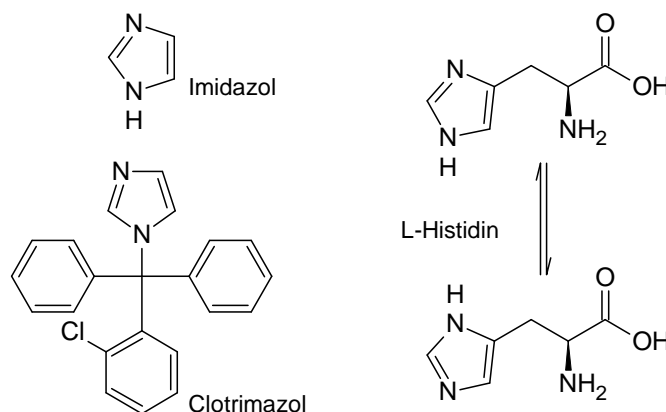
In der Hoffnung Koordinationsverbindungen zu erhalten, welche den Ansprüchen an ein bleichaktives Katalysatorsystem erfüllen, wurde auf diesen Erkenntnissen basierend versucht weitere  $N_3$ -Donor-Ligandsysteme zugänglich zu machen. Zu nennen sind einerseits die Bis- und Tris-Guanidine, die sich vom Guanidin ( $\text{HN}=(\text{NH}_2)_2$ ) ableiten.<sup>[24]</sup> So wurde bereits im Arbeitskreis SUNDERMEYER der Ligand 1,1,1-Tris[2*N*-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl]ethan entwickelt und zu Koordinationsverbindungen umgesetzt (Abbildung 5). Die daraus erhaltenen Mn-Komplexe sind jedoch nicht beständig gegen die Bedingungen der Waschflotte und daher ungeeignet.



**Abbildung 5:** Beispiel eines Tris-Guanidin-Mangan-Komplexes.<sup>[24]</sup>

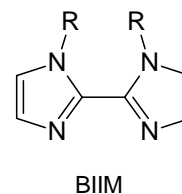
Die überragende Leistung des Mn-Me<sub>3</sub>tacn-Systems führt zu dem begründeten Verdacht, dass tripodale *N*-Donor-Ligandsysteme, die Mangan als Neutralliganden facial koordinieren können, auch in der Bleichkatalyse aktive Koordinationsverbindungen liefern. Des Weiteren ist sicherlich unbestritten, dass die Natur in der Regel die besten Vorbilder für effiziente Reaktionsführungen oder daran beteiligte Verbindungen liefert. Eine genaue Betrachtung und Analyse der insbesondere in enzymatischen Prozessen beteiligten Verbindungen lässt erkennen, dass eines der am häufigsten auftretenden Struktur motive ein Imidazolring ist (Abbildung 6). Die biologische Relevanz der Imidazol-Einheit ist beispielsweise deutlich daran zu sehen, dass diese als Untereinheit der Aminosäure Histidin auftritt. Histidin ist, in seiner natürlichen *L*-Form, an einer Vielzahl biologischer Prozesse beteiligt und ist sowohl am Puffersystem des Blutes beteiligt als auch Teil des Eisen-Bindungsplatzes im Blutfarbstoff Hämoglobin. Auch in den Chloroplasten ist es an der Photosynthese beteiligt und übernimmt in Mitochondrien die Funktion als Ligand für Metallionen innerhalb der Elektronentransportketten.

Der Imidazolring unterliegt häufig einer Imin-Enamin-Tautomerie wie am Beispiel des Histidins erkennbar ist. Der Imidazolring ist auch in vielen Arzneistoffen wie z.B. dem Clotrimazol als Strukturelement zu finden, welches als Breitbandantimykotikum in den 1960er Jahren von der BAYER AG (Leverkusen, Deutschland) entwickelt worden und seit Anfang der 1970er Jahre unter dem Markennamen Canesten<sup>®</sup> frei im Handel erhältlich ist (Abbildung 6). Des Weiteren ist bekannt, dass Imidazole als Ligandfragmente sowohl eine große Rolle bei der Sauerstoff-Fixierung in kupferhaltigen Metalloproteinen/Metalloenzymen wie Hemocyanin oder Tyrosinase spielen,<sup>[25]</sup> als auch als Donor-Liganden in Eisen-, Zink- und Mangan-Metalloproteinen vorkommen.<sup>[26]</sup>



**Abbildung 6:** Imidazol und Beispiele biolog. relevanter Derivate.

Als klassisches Beispiel sei an dieser Stelle auch 2,2'-Biimidazol (BIIM) als chelatisierender Ligand erwähnt, welcher wie 2,2'-Bipyridin oder 1,10-Phenanthrolin als neutraler, zweizähniger *N*-Donor-Ligand an Metallkationen koordinieren kann (Abbildung 7). Eine nahezu unüberschaubare Vielzahl entsprechender Komplexverbindungen mit überwiegend zweiwertigen Metallkationen wie Zn(II),<sup>[27,28c]</sup> Cd(II),<sup>[27a]</sup> Co(II),<sup>[27a]</sup> Cu(II)<sup>[28]</sup> und Pt(II)<sup>[29]</sup> ist bekannt. Deutlich seltener wird 2,2'-Biimidazol zur Stabilisierung anderer Übergangsmetallkationen angewendet, jedoch sind auch hier Beispiele für sowohl höhervalente Verbindungen wie bei Mo(VI) und Re(V),<sup>[30]</sup> als auch für niedrigere Oxidationsstufen wie Rh(I) bekannt.<sup>[31]</sup>

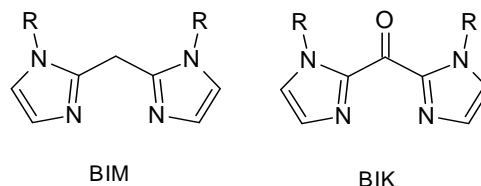


**Abbildung 7:** 2,2'-Biimidazol (BIIM),  
R = H, Me.<sup>[27-31]</sup>

Bedingt durch diese Erkenntnis erscheint es nur naheliegend das Imidazol-Strukturelement beim Liganddesign zu berücksichtigen. Interessanterweise ist bereits bekannt, dass auf Kieselgel bzw. Aluminiumoxid geträgerte Imidazole in der Lage sind, mit geeigneten Übergangsmetallionen, wie Cu(II), Co(II) und Mn(II), immobilisierte Komplexverbindungen zu bilden, welche Wasserstoffperoxid katalytisch aktivieren können.<sup>[32]</sup> Es ist somit auch kaum überraschend, dass bereits mehrzählige Imidazol-Ligand-Systeme bekannt sind. Jedoch sind diese kaum in Form tripodaler Liganden bekannt und insbesondere existieren keinerlei Informationen bezüglich deren Eignung in der katalytischen Aktivierung von Wasserstoffperoxid.

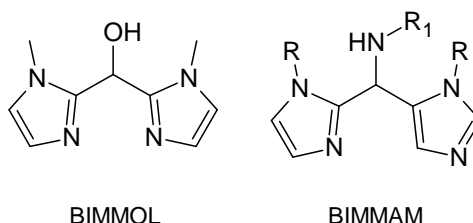
In der Literatur werden zweizählige Imidazol-Ligand-Systeme wie das mit einer CH<sub>2</sub>-Brückenfunktion oder einer Carbonylbrückenfunktion für die Komplexierung diverser Übergangsmetalle beschrieben. So sind beispielsweise von Bis(imidazol-2-yl)methan (BIM, Abbildung 8) diverse Komplexe mit überwiegend zweiwertigen Metallkationen von Kupfer,<sup>[33,34,35,36,37]</sup> Zink,<sup>[34,35,37]</sup> Eisen,<sup>[38]</sup> Mangan,<sup>[34]</sup> Ruthenium<sup>[39]</sup> und Palladium<sup>[40]</sup> aber auch einwertigem Gold<sup>[41]</sup> bekannt. Auch Bis(imidazol-2-yl)keton (BIK, Abbildung 8) wird

bevorzugt in der Koordinationschemie des zweiwertigen Kupfers,<sup>[35,36]</sup> Zinks,<sup>[35]</sup> Nickels<sup>[35]</sup> und Rutheniums<sup>[39]</sup> erwähnt, aber auch selten in der Chemie des einwertigen Rhodiums<sup>[42]</sup> und des dreiwertigen Eisens.<sup>[38]</sup>



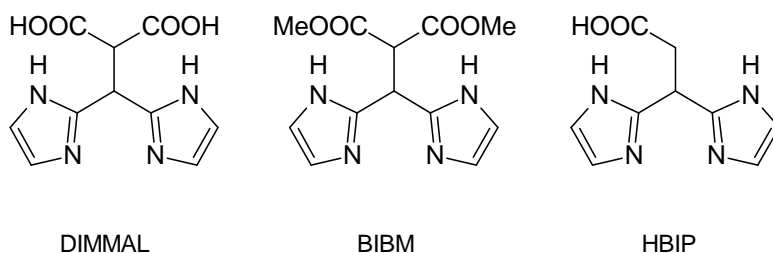
**Abbildung 8:** Bis(imidazol-2-yl)methan (BIM, Links); Bis(imidazol-2-yl)keton (BIK, Rechts); R = H, Me.<sup>[33-42,58]</sup>

Als eine weitere bekannte Modifikation der Brückenfunktion sind sowohl Carbinol-, als auch Carbamin-Einheiten bekannt. So wird Bis(imidazol-2-yl)methanol (BIMMOL, Abbildung 9) zur Komplexierung zweiwertiger Metalle wie Platin<sup>[29]</sup> oder Ruthenium<sup>[39]</sup> eingesetzt. Bis-(imidazol-2-yl)methylamin (BIMMAM, Abbildung 9) ist nahezu ausschließlich als Ligand für zweiwertiges Kupfer<sup>[37,43]</sup> bekannt, wobei der Ligand auch häufig über die Amin-Funktion an ein Polymer oder an Peptide gebunden ist.<sup>[44]</sup>



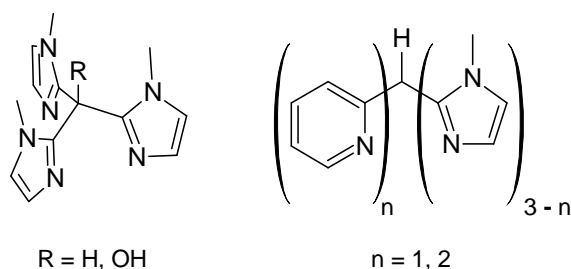
**Abbildung 9:** Bis(imidazol-2-yl)methanol (BIMMOL, Links); Bis-(imidazol-2-yl)methylamin (BIMMAM, Rechts); R = H, Me; R<sub>1</sub> = Alkyl, Polymer, Peptid.<sup>[29,37,43,44]</sup>

Seit der Jahrtausendwende wurden von NUNEZ *et al.* einige tridentate Imidazol-Ligand-Systeme vorgestellt, die Kupfer(II) jeweils über die beiden Imidazol-Stickstoffatome und ein Sauerstoffatom einer Carboxylat-Gruppe koordinieren können (Abbildung 10).<sup>[45a,45c,46,47]</sup> Durch die Ausbildung multipler Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Liganden und Aromat-Aromat-Wechselwirkungen entstehen supramolekulare Strukturen und multidimensionale Netzwerke. Die strukturellen, magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften der mit Di(imidazol-2-yl)methylmalonsäure (DIMMAL),<sup>[45]</sup> 3,3-Bis(imidazol-2-yl)propionsäure (HBIP)<sup>[37,45,46]</sup> und Bis(imidazol-2-yl)bis(methoxycarbonyl)methylmethan (BIBM)<sup>[45,47]</sup> erhaltenen Verbindungen wurden dort intensiv erforscht.



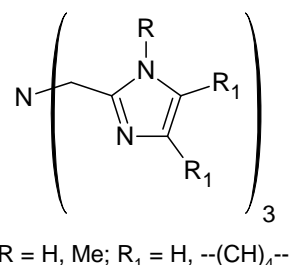
**Abbildung 10:** Von NUNEZ *et al.* vorgestellte Ligandstrukturen.<sup>[45a,45c,46,47]</sup>

Über  $C_{sp^3}$ -verbrückte, dreizählige reine Imidazol-Ligand-Systeme sind kaum Informationen verfügbar. Als ein Modell für das aktive Zentrum der Cytochrom-c-Oxidase wurde von NARUTA *et al.* ein dinuklearer Kupfer/Eisen-Komplex vorgestellt, der Kupfer durch drei Imidazoleinheiten stabilisiert.<sup>[48]</sup> Des Weiteren wurde von BYERS und CANTY ein tridentates Hybrid-Ligand-System für Palladium(IV) vorgestellt, das Imidazole und Pyridine über eine CH-Brücke verknüpft.<sup>[49,50]</sup> Hingegen sind dreizählige Imidazol-Ligand-Systeme mit einer Carbinol-Brücke insbesondere wieder im Zusammenhang mit Enzymmodellen für die Metalle Kupfer,<sup>[51]</sup> Eisen<sup>[52]</sup> und Zink<sup>[53]</sup> beschrieben, werden aber auch für Edelmetalle wie Palladium<sup>[50]</sup> erwähnt (Abbildung 11).



**Abbildung 11:** Grundmuster dreizähliger Ligandstrukturen mit einer  $C_{sp^3}$ -Brückenfunktion.<sup>[48-53]</sup>

Als im weitesten Sinne entfernt verwandter Verbindungen mit einem Heteroatom als verbrückendes Element werden Tris(imidazol-2-ylmethyl)amine als potentiell vierzählige tripodale Liganden für einwertiges Kupfer,<sup>[54]</sup> für zweiwertiges Zink<sup>[55]</sup> und Eisen,<sup>[55]</sup> sowie für dreiwertiges Chrom<sup>[56]</sup> erwähnt (Abbildung 12). Insbesondere für Eisen in unterschiedlichsten Oxidationsstufen wurden Tris(imidazol-2-ylmethyl)amin-Komplexe bereits auf eine Eignung als katalytisch aktive Verbindungsklasse in der Bleichkatalyse geprüft und patentiert.<sup>[57]</sup>



**Abbildung 12:** Strukturformel von Tris(imidazol-2-ylmethyl)aminen.<sup>[53-57]</sup>

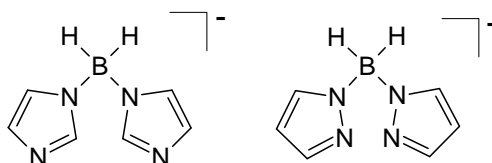
Insgesamt wird das Konzept einer aus mehreren verbrückten Imidazolen bestehenden Ligandstruktur überwiegend im Zusammenhang einer Sauerstoff-Fixierung und/oder Übertragung von Sauerstoffradikalen beschrieben. Nur vereinzelt tritt dieses Konzept in anderen Zusammenhängen auf. Als eine der herausragendsten Ausnahmen seien hier die Arbeiten von RÜTHER *et al.* erwähnt, in denen eine große Anzahl unterschiedlicher zwei- und dreizähliger Imidazol-Ligand-Systeme und verwandter Systeme und deren Anwendung für die Komplexierung von Cr(III) und V(III) beschrieben werden.<sup>[58]</sup> Die betreffenden Arbeiten befassen sich dabei mit der Anwendung der erhaltenen Komplexverbindungen in der



Polymerisationskatalyse von Alkenen. Dabei werden sowohl BIM, BIK (vgl. Abbildung 8) und direkt davon abgeleitete Systeme, als auch ein P-verbrücktes System, welches ursprünglich von KIMBLIN *et al.*<sup>[73]</sup> (vgl. Abbildung 16, Rechts, s.u.) vorgestellt wurde, zur Synthese von Polymerisationskatalysatoren eingesetzt.

Weitere heteroatomverbrückte Systeme sind weitgehend unbekannt. Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle noch auf borverbrückte Heteroarylsysteme verwiesen. Diese sind jedoch ausschließlich über ein Stickstoffatom des Ringes an das verbrückende Boratom gebunden. Die Anzahl der Stickstoffe im Ring variiert dabei von zwei bis vier. Tetra(imidazol-1-yl)borate,<sup>[59]</sup> Tris(imidazol-1-yl)borate<sup>[60]</sup> und Bis(imidazol-1-yl)borate<sup>[61]</sup> sind vielfältig durch ihre Koordinationsverbindungen mit Nebengruppen- und Hauptgruppen-Metallen vertreten.

Ähnliche Heteroarylsysteme, wie das Hydrotris(pyrazyl)borat als der wohl bekannteste Vertreter dieser Verbindungsklasse, leiten sich von Pyrazolen ab, und sind ausgiebig untersucht worden.<sup>[62]</sup> Im Unterschied zum Imidazol befinden sich die beiden Stickstoffatome im Pyrazol in direkter Nachbarschaft (Abbildung 13). Auch Bis-/Tris(1,2,4-triazolyl)borate, Bis-/Tris(indazolyl)borate, Bis(tetrazolyl)borate sind als Vertreter dieser Ligandenklasse mit drei bis vier Stickstoffatomen im Ring hinreichend bekannt.<sup>[60b,62]</sup>

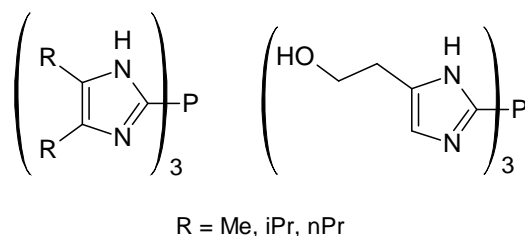


**Abbildung 13:** Grundstrukturen borverbrückter Imidazole und Pyrazole.<sup>[59-62]</sup>

Entsprechende Verbindungen mit Siliziumatomen als verbrückende Einheiten sind nahezu unbekannt und werden nur vereinzelt in Form ihrer Bis(imidazol-1-yl)silane,<sup>[63]</sup> oder entsprechender Mono-, Bis-, Tris- und Tetrakis(indol-1-yl)silane erwähnt.<sup>[64]</sup> Dabei ist aus der Indolchemie bereits bekannt, dass durch die Umsetzung eines Lithiumindolids mit Elektrophilen wie  $\text{PF}_3$  nur schlecht P-Derivate generiert werden können.<sup>[64a]</sup>

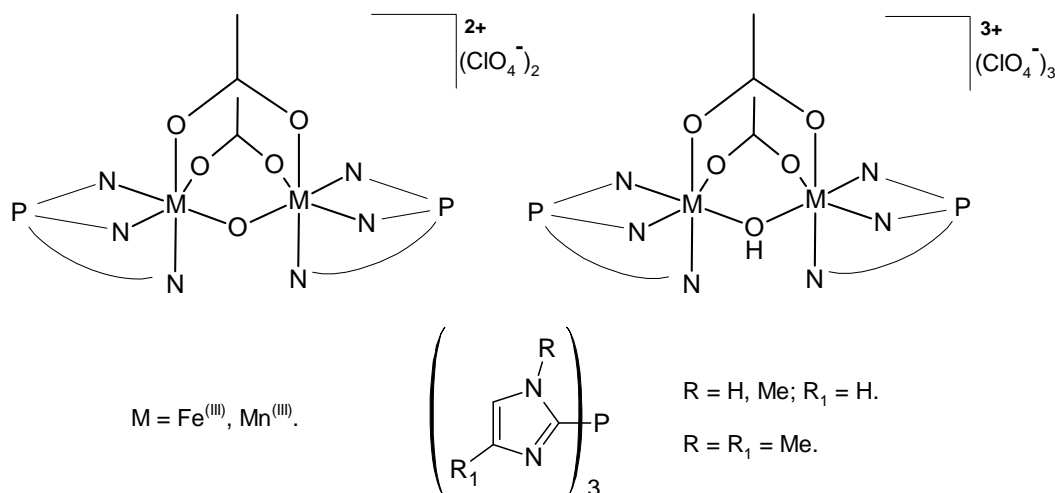
Einige phosphorverbrückte tridentate Imidazol-Ligand-Systeme, sind bereits seit Anfang der 1980er Jahre bekannt. So wurden überwiegend von BROWN *et al.* als Modellverbindungen für die Funktion der auch in menschlichen Erythrozyten vorkommende Carboanhydrase diverse Zinkkomplexe vorgestellt.<sup>[66-68]</sup> Bei der Carboanhydrase handelt es sich um ein biologisch äußerst bedeutendes Enzym, welches in allen höheren Organismen und einigen Bakterien vorkommt.

Diese ist an den physiologisch wichtigen Prozessen der CO<sub>2</sub>-Fixierung in der Photosynthese, der Atmung und der (De-)Calcifizierung (Ab- und Aufbau carbonathaltiger Strukturen) beteiligt. Durch Carboanhydrasen wird die Gleichgewichtseinstellung zwischen Kohlendioxid und Hydrogencarbonat katalysiert. Diese überlebenswichtige Reaktion verläuft unkatalysiert recht langsam und wird durch Carboanhydrasen bis annähernd zum diffusionskontrollierten Limit beschleunigt.<sup>[65]</sup> Bei den dort beschriebenen Ligandstrukturen ist insbesondere auffällig, dass die Imidazole jeweils in 4- und/oder 5-Position relativ sperrige Substituenten tragen, wohingegen die 1-Position unsubstituiert und damit die Amin-Funktion intakt ist (Abbildung 14).<sup>[66,67,68]</sup> Es ist hinreichend bekannt, dass die Zink(II)ionen in der Carboanhydrase durch Umsetzungen mit Phenanthrolin<sup>[69]</sup> in acetatgepufferter Umgebung oder mit EDTA<sup>[70]</sup> entfernt werden können. In das resultierende Apoenzym können andere Metallionen, wie z.B. Kobalt(II)ionen, eingebracht werden um mit Hilfe der dann farbigen Metalloenzyme die stattfindenden Reaktionsabläufe studieren zu können.<sup>[71]</sup> Der Austausch von Zn<sup>2+</sup> führt zu einer starken Abnahme der Aktivität des Enzyms, wobei nur bei Kobalt eine nennenswerte Restaktivität beobachtet wird (bei Co<sup>2+</sup>: ~ 45% der Aktivität des Ursprungsenzyms<sup>[69]</sup>). Dementsprechend wurden auch von BROWN *et al.* Co(II)-Komplexe für Reaktivitätsstudien herangezogen, jedoch wurden diese Komplexe nicht näher beschrieben und dienen ausschließlich analytischen Zwecken.<sup>[67]</sup>



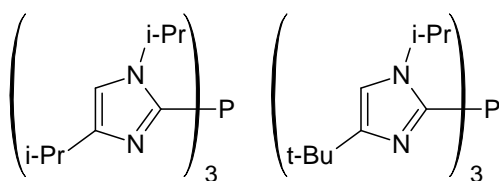
**Abbildung 14:** Von BROWN *et al.* beschriebenen Ligandstrukturen.<sup>[66-68]</sup>

Auch im Zusammenhang mit der Synthese entsprechender Modellverbindungen für eisenhaltige Enzyme wie Hämyerthrin wurde Anfang der 1990er Jahre von KURTZ *et al.* intensive Forschung betrieben.<sup>[72]</sup> Hämyerthrin ist bei einer Reihe mariner wirbelloser Tiere (z. B. Ringelwürmer) für die Sauerstofffixierung verantwortlich, und erfüllt damit dort als respiratorisches Blutprotein dieselbe Aufgabe wie Hämoglobin im menschlichen Körper. Imidazol-Ligand-Systeme dienen dort zur Stabilisierung zweikerniger Fe(III)- und Mn(III)-Komplexe in denen die beiden Metall-Zentren jeweils über zwei Acetat-Gruppen und eine  $\mu$ -O-Gruppe ( $[M_2^{III}(\mu-O)(\mu-OAc)_2(L)_2](ClO_4)_2$  (Abbildung 15, Links), bzw.  $\mu$ -OH-Gruppe ( $[M_2^{III}(\mu-OH)(\mu-OAc)_2(L)_2](ClO_4)_3$  (Abbildung 15, Rechts) verbrückt sind.



**Abbildung 15:** Von KURTZ *et al.* dargestellte Systeme. Oxo-Komplex (Links), Hydroxo-Komplex (Rechts) und Ligandstrukturen (Mitte Unten).<sup>[72]</sup>

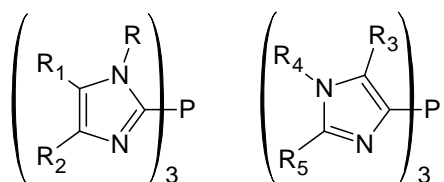
Die ersten Vertreter der Imidazol-Ligand-Systeme die am Stickstoff in 1-Position organische Substituenten tragen sind als Kobalt(II)-Komplexe von KIMBLIN *et al.*<sup>[73]</sup> als Modellverbindungen für Carboanhydrasen und von SORRELL *et al.*<sup>[74]</sup> als Modell für das kupferhaltige Enzym Dopamin- $\beta$ -Monooxygenase vorgestellt worden (Abbildung 16).



**Abbildung 16:** Von SORRELL *et al.* und von KIMBLIN *et al.* beschriebene Ligandstrukturen.<sup>[73,74]</sup>

Parallel zu dieser Arbeit wurden einige wenige Tris(imidazol-2-yl)phosphine als Liganden für verschiedene Übergangsmetallkationen von anderen Arbeitsgruppen vorgestellt (Abbildung 17). Diese unterliegen einer breiten Variation der möglichen Substituenten am Imidazolring. So wurde beispielsweise von SCHILLER *et al.* ein Tris(1-vinylimidazol-2-yl)phosphin dargestellt, welches durch Polymerisation über die Vinylgruppen in eine Polymermatrix eingebunden werden kann.<sup>[75]</sup> Die damit generierten Cu(II)-Komplexverbindungen wurden dort als Modell für Phosphoesterasen zur katalytischen Hydrolyse von Phosphorsäureestern eingesetzt. Von ENDERS *et al.* wurde Tris(1-nbutylimidazol-2-yl)phosphin und Tris(1-benzylimidazol-2-yl)phosphin mit den  $d^0$ -Metallen Li(I) und Sc(III) zu den entsprechenden einfach überkappten Komplexverbindungen umgesetzt, in denen ein Ligandmolekül facial an das Metallatom koordiniert.<sup>[76]</sup>

Weitere Beispiele für einfach überkappte Komplexverbindungen konnten von KUNZ *et al.* aus Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin und Tris(1-isopropylimidazol-2-yl)phosphin mit einwertigem Mangan und Rhenium in Form ihrer Tricarbonylmangan- und Tricarbonylrhenium-Komplexe gewonnen werden.<sup>[77]</sup> Des Weiteren gelang es BITTNER *et al.* erst kürzlich mit Tris(1-methyl-4,5-phenylimidazol-2-yl)phosphin als sterisch sehr anspruchsvollen Liganden einfach überkappte Fe(II)-Komplexspezies zu synthetisieren.<sup>[78]</sup> Ergänzend sei erwähnt, dass dort auch eine entsprechende Fe(II)-Komplexspezies mit dem über das C4-Atom verbrückten Tris(2-phenylimidazol-4-yl)phosphin dargestellt wurde. Ähnliche Tris(imidazol-4-yl)phosphine wurden bereits von KUNZ *et al.* mit Au(I) und Ru(I) zu Komplexverbindungen umgesetzt, bei denen die Koordination an das Metallatom nicht über die Stickstoffatome des Imidazolringes, sondern über das P-Brückenatom erfolgt.<sup>[79]</sup> Auch für Tris(imidazol-2-yl)phosphine als Liganden ist bekannt, dass diese über das P-Brückenatom an Au(I) koordinieren.<sup>[80]</sup>

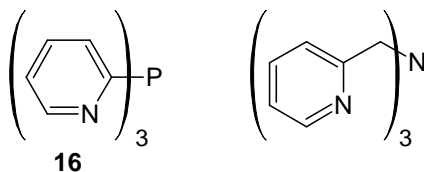


**Abbildung 17:** Weitere Beispiele für Tris(imidazol-2-yl)phosphin-Liganden;  
R = Vinyl, R1 = R2 = H, SCHILLER *et al.*<sup>[75]</sup>; R = *n*Bu, Bz, R1 = R2 = H, ENDERS *et al.*<sup>[76]</sup>; R = Me, *i*Pr, R1 = R2 = H; R3 = H, R4 = H Me, *i*Pr, *t*Bu, R5 = *i*Pr, KUNZ *et al.*<sup>[77,79]</sup>; R = Me, R1 = R2 = Ph; R3 = R4 = H, R5 = Ph, BITTNER *et al.*<sup>[78]</sup>.

Neben dem oben erwähnten Beispiel von BITTNER *et al.* sind weiterhin einzelne Beispiele für Koordinationsverbindungen mit Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Mn(II) und Fe(II) parallel zu dieser Arbeit veröffentlicht worden.<sup>[81]</sup> Dabei wird überwiegend lediglich Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin und in wenigen Ausnahmen Tris(1-ethyl-4-methylimidazol-2-yl)phosphin als Ligand verwendet. Als Metallpräkursor dienen Metallsalze mit sehr schwach koordinierenden Anionen wie Perchlorat oder Triflat. Das jeweilige Metallatom wird dort von jeweils zwei Ligandmolekülen facial koordiniert wodurch sich doppelt überkappte Komplexverbindungen bilden. Mit der sich daraus ergebenden Sandwich-Struktur bestätigen diese die in dieser Arbeit gewonnene Erkenntnis, dass mit sterisch weniger anspruchsvollen Tris(imidazol-2-yl)phosphinen **11-15** ausnahmslos doppelt überkappte Verbindungen gebildet werden (vgl. Kap. 4.1.3).

Allgemein betrachtet fallen Tris(imidazol-2-yl)phosphine als Verbindungsklasse unter den Überbegriff Trisazaarylphosphine, zu denen auch Tris(2-pyridyl)phosphin **16** gehört (Abbildung 18). Dieses ist bereits seit dem späten zwanzigsten Jahrhundert bekannt und kristallografisch charakterisiert.<sup>[82]</sup> Auch in seiner Eignung als neutraler *N*-Donor-Ligand ist Tris(2-

pyridyl)phosphin **16** mehrfach beschrieben, wobei deutlich die Anwendung im Zusammenhang mit späten Übergangsmetallen der Gruppen 8-12 überwiegt. Erwähnenswert sind dazu primär die Arbeiten von KEENE *et al.* die sich intensiv mit den entsprechenden 3d-Elementen (Fe-Zn) beschäftigen.<sup>[83]</sup> Gerade in jüngster Vergangenheit wurde dies für Eisen ergänzt durch Untersuchungen bezüglich der relativen Donorstärke des Liganden,<sup>[84]</sup> und Ergebnisse in der Ethenpolymerisation durch Eisen- und Kobaltkomplexe.<sup>[85]</sup> Auch Versuche, strukturelle und funktionelle Modelle von Zink-Enzymen in Form einfacher Zink(II)-Komplexe zu gewinnen sind bekannt.<sup>[86]</sup> Insbesondere SCHUTTE *et al.*<sup>[87]</sup> und SMITH *et al.*<sup>[88]</sup> widmeten sich erstmals neben Nickel den höheren Homologen der Gruppe 8 (Ru, Os), während die Untersuchung von hauptsächlich Edelmetall-Rhodium-Mischverbindungen mit Tris(2-pyridyl)phosphin **16** als Ligand auf CASARES *et al.*<sup>[89]</sup> zurück geht. Für Ruthenium(II)- und Rhodium(I)-Komplexe ist weiterhin bekannt, dass diese katalytische Aktivität bei der Hydroformylierung von 1-Hexen zu *n*-Heptanal zeigen.<sup>[90]</sup> Reine Edelmetall-Komplexe sind nur für Platin<sup>[91]</sup> und Palladium<sup>[92]</sup> beschrieben. Mit Ausnahme der Arbeiten von S. J. YU, die sich ausführlich mit Elementen der Gruppe VI und Pd befassen,<sup>[93]</sup> sind Komplexverbindungen mit frühen Übergangsmetallen nur für Molybdän,<sup>[94]</sup> sowie Technetium und Rhenium<sup>[95]</sup> bekannt.

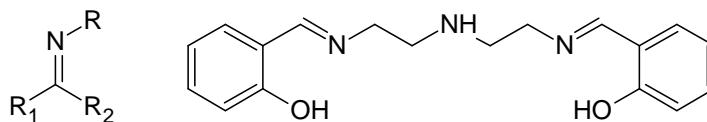


**Abbildung 18:** Tris(2-pyridyl)phosphin **16** (tpyp, Links);  
Tris((2-pyridyl)methyl)amin (tmpa, Rechts).<sup>[25a,82-95]</sup>

Ähnlich wie bei den Tris(imidazol-2-yl)phosphinen sind auch hier stickstoffverbrückte Analoga bekannt. Ligandstrukturen wie das Tris((2-pyridyl)methyl)amin (tmpa, Abbildung 18) werden üblicherweise auch für die Synthese von Modellverbindungen für kupferhaltige Metalloproteine/Metalloenzyme herangezogen.<sup>[25a]</sup> Insgesamt führt dies zu der begründeten Vermutung, dass verbrückte Heteroarylverbindungen sehr wahrscheinlich die Anforderungen an Chelatliganden für eine mangankatalysierte Wasserstoffperoxidaktivierung erfüllen können.

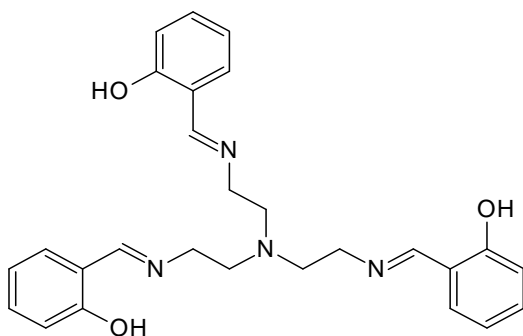
### 3.4.2 N,O-Donorliganden

Eine weitere Gruppe potentieller Liganden sind Imine (SCHIFF-Basen, Abbildung 19), in welchen Mangan überwiegend in der Oxidationsstufe +3 vorliegt.<sup>[96]</sup> Einige dieser Mangankomplexe wurden bereits Mitte bis Ende der 1990er Jahre von den Firmen CIBA, CLARIANT und HENKEL patentiert, und aktivieren  $\text{H}_2\text{O}_2$  erfolgreich und übertreffen teilweise sogar das konventionelle Bleichsystem TAED/Percarbonat.<sup>[97,98,99]</sup> Des Weiteren verhindern sie das Abfärben farbiger Textilien auf weiße Wäsche durch Oxidation der ausgewaschenen Farbstoffe in Lösung. Imine sind weniger aktiv als das Mangan- $\text{Me}_3\text{tacn}$ -System, sie verursachen jedoch auch weniger Farbverlust und sind leichter zu synthetisieren. Auffallend ist dabei, dass im Gegensatz zu den davor erwähnten neutralen, tripodalen  $\text{N}_3$ -Donor-Systemen ( $\text{Me}_3\text{tacn}$ , Guanidin) in dieser Ligandklasse häufig ein weiteres Strukturelement Verwendung findet. Die Einführung von Hydroxyphenyl-Einheiten ergänzt die Liganden um O-Donor-Atome. Da die entsprechenden Ligandsysteme unter basischen Bedingungen üblicherweise in ihrer deprotonierten Form vorliegen ergibt sich durch die Anzahl der enthaltenen Hydroxy-Gruppen damit ein anionisches  $\text{N}_x\text{O}_y^{y-}$ -Donor-Ligandsystem.



**Abbildung 19:** SCHIFF-Basen-Strukturelement,  $\text{R}_1, \text{R}_2 \neq \text{H}$  (Links) davon abgeleitete Ligandstruktur (Rechts).

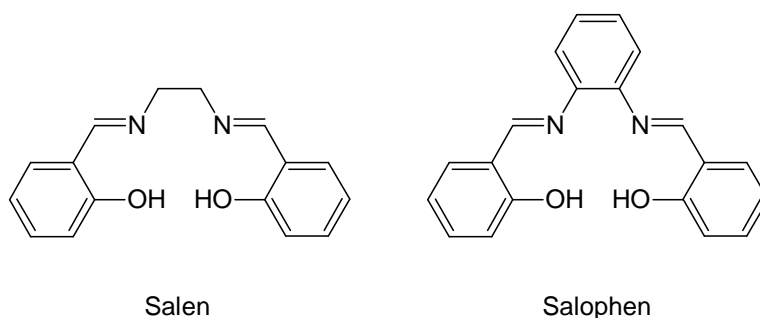
Von der Fa. CIBA wurde bereits einer der SCHIFF-Basen-Mangankomplex bis zur Marktreife entwickelt. Dieser ist insbesondere zum Bleichen bei niedrigen Temperaturen geeignet und ist bereits in mehreren Waschmitteln und Waschadditiven in diversen Ländern enthalten.<sup>[100]</sup> Die Struktur des dort eingesetzten  $\text{N}_3\text{O}_3^{3-}$ -Donor-Liganden erinnert dabei an eine Art Hybrid zwischen den angesprochenen Grundmustern der Guanidine und SCHIFF-Basen (Abbildung 20).



**Abbildung 20:** Ligandstruktur des von CIBA entwickelten Mn-Komplexes.<sup>[100]</sup>

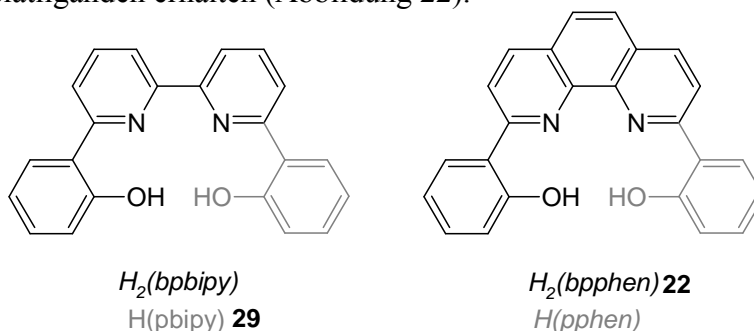
Eine besondere Gruppe der auf Iminen basierenden, vielversprechenden Chelatliganden sind Strukturen auf Basis von *N,N'*-Ethylen-bis(salicylimin)  $\text{H}_2(\text{Salen})$ . Diese vierzähligen  $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -

Donor-Chelatliganden koordinieren Metallionen sowohl über die Imin-Stickstoff-Atome der Azomethin-Einheiten, als auch über die Sauerstoff-Atome der Hydroxyphenyl-Einheiten (vgl. Abbildung 21, Links). Die Befähigung von Mangan-Salen-Komplexen in katalytischen Oxidationsprozessen als Sauerstoffüberträger zu fungieren ist bereits aus der enantioselektiven Epoxidierung nichtfunktionalisierter Olefine bekannt. Entsprechende Arbeiten gehen dabei auf KOCHI *et al.*, JACOBSEN *et al.* und KATSUKI *et al.* zurück.<sup>[101]</sup> Salenkomplexe sind mit vielen Übergangsmetallionen bekannt, aber unter Waschbedingungen (alkalisch, Wasserstoffperoxid) nicht hydrolysestabil. Das Kohlenstoffatom in der C=N-Bindung wird angegriffen und zum Aldehyd bzw. zur Carbonsäure hydrolysiert und oxidiert. Eine Möglichkeit, die Stabilität von Salenen unter diesen Bedingungen zu erhöhen, besteht darin, die reaktive Stelle durch eine weitere Bindung abzusättigen und damit unreaktiv zu machen. Dies geschieht z.B. durch Darstellung eines Systems mit durchgängiger Konjugation, wie beispielsweise im Salophen (Abbildung 21, Rechts). Durch die durchgängige Konjugation sind solche Systeme schwerer angreifbar und unter Waschbedingungen deutlich stabiler.



**Abbildung 21:** Strukturmotiv Salene (Links), Salophene (Rechts).

Eine weitere, naheliegende Modifikation der Ligandstrukturen auf Salenbasis ergibt sich durch die Einbindung der Imin-Stickstoffatome in ein aromatisches System, durch Ersetzen der Azomethin-Einheit durch eine Pyridin-Einheit. Um dies zu realisieren, wird das entsprechende Grundmuster um ein Bipyridin- bzw. Phenanthrolin-Rückgrat ergänzt und damit vierzählige  $N_2O_2^{2-}$ -Donor-Chelatliganden erhalten (Abbildung 22).

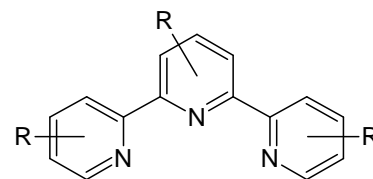


**Abbildung 22:** Salen-Typ-Liganden mit Bipyridin- bzw. Phenanthrolin-Rückgrat.<sup>[102-110]</sup>

Durch Entfernung einer Hydroxyphenyl-Einheit werden entsprechende dreizählige  $N_2O^-$ -Donor-Ligandstrukturen zu geschaffen (grau). Bereits Mitte des letzten Jahrhunderts wurde 2,6-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,2'-bipyridin  $H_2(bpbipy)$  (Abbildung 22, Links) als Salen-analoger Ligand synthetisiert und mit zweiwertigem Kobalt umgesetzt.<sup>[102]</sup> Im Folgenden geriet dieses Ligandkonzept für fast ein halbes Jahrhundert in Vergessenheit, bis WARD *et al.* im Laufe der 1990er Jahre anhand diverser Koordinationsverbindungen des 6-(2-Hydroxyphenyl)-2,2'-bipyridins  $H(pbipy)$  **29** (Abbildung 22, Links) mit Zink,<sup>[103]</sup> Kupfer,<sup>[104,105]</sup> Silber,<sup>[105]</sup> Ruthenium,<sup>[106,107]</sup> Chrom<sup>[107]</sup> und Palladium<sup>[108]</sup> eine Reihe von Strukturuntersuchungen durchführten. Erst seit der Jahrtausendwende ist ein starker Anstieg des Interesses an anwendungsorientierten Entwicklungen zu beobachten. So wurden bereits Mangankomplexe mit diesen Liganden als Verbindungen patentrechtlich geschützt.<sup>[109]</sup> Das Hauptaugenmerk richtet sich jedoch auf die Verwendung im Zusammenhang elektroluminiszenter Materialien, wobei sich die Auswahl an möglichen Zentralionen auf die Metalle Platin, Iridium, Pd, Rhenium, Ruthenium und Kupfer beschränkt.<sup>[110]</sup>

Dies sind Beispiele für chelatisierende Bipyridin- und Phenanthrolin-Liganden, die mit einer unterschiedlichen Anzahl von 2-Hydroxyphenyl-Gruppen auch O-donierende Substituenten tragen können.<sup>[2]</sup> Der beschränkende Faktor dieser Verbindungstypen stellt die, durch den ausgeprägten organischen Charakter bedingte, sehr schlechte Löslichkeit in polaren Solventien dar. Da Wasser in der Waschflotte zwingend als Lösungsmittel vorgegeben ist, ergibt sich somit daraus die Problemstellung, die entsprechenden Ligandstrukturen mit löslichkeitsvermittelnden Gruppen zu modifizieren. Da die Syntheseroute zu 2,9-(2,2'-Bishydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin **22** literaturbekannt ist und innerhalb der Arbeitskreises deutlich optimiert werden konnte, stand diese Verbindung in ausreichendem Maßstab zur Verfügung.<sup>[111]</sup> Mit dieser Verbindung konnten somit Versuche durchgeführt werden um Sulfonsäuregruppen oder Polyethergruppen zur Löslichkeitssteigerung nach gängigen Methoden einzuführen.<sup>[112]</sup>

Eine weitere Klasse ausgiebig untersuchter Ligandsysteme ergibt sich auf Basis des Terpyridin-Bausteins. Die sogenannten Terpyridin-Liganden fallen in die Klasse der neutralen  $N_3$ -Donor-Liganden wie  $Me_3tacn$ , Guanidine und Tris(imidazol-2-yl)phosphine. Terpyridine koordinieren ein Metallkation nicht facial, sondern meridional, ähnlich wie dreizählige  $N_2O^-$ -Salentyp-Liganden. Die *Fa. CIBA* hat kurz nach der Jahrtausendwende bereits mehrere dieser Verbindungen patentrechtlich geschützt (Abbildung 23).<sup>[113]</sup> Die Aktivität

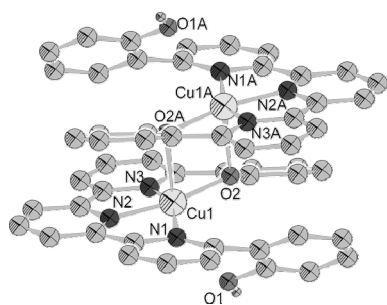


**Abbildung 23:** Von *CIBA* patentierte Terpyridin-Liganden; z.B.: R = OH, 2-Methylaminoethanol.<sup>[113-115]</sup>



dieser Systeme ist in der Regel deutlich höher als die des klassischen TAED/Percarbonat-Systems wie anhand diverser Modellverbindungen nachgewiesen werden konnte.<sup>[114]</sup> Des Weiteren sind einige dieser Systeme sogar in der Lage, ohne Zusatz von Wasserstoffperoxid Teeflecken durch Aktivierung von Luftsauerstoff zu bleichen.<sup>[113c]</sup> Die Aktivität der Komplexe hängt dabei stark vom Substitutionsmuster des Terpyridinderivats ab. In der Regel wird eine Erhöhung der katalytischen Aktivität durch die Einführung von Elektronendonatoren in die 4-Positionen der Pyridinringe erreicht, wobei auch die Anzahl an Substituenten die Aktivität der Mangan-Komplexe beeinflusst. Diese Komplexe zeigen in wasserstoffperoxidhaltiger Lösung bei 23 °C eine weitaus höhere Bleichwirkung als ein Mn(II)-Komplex des unsubstituierten Terpyridins. Eine Erhöhung der Temperatur auf 40 °C beschleunigt den Bleichprozess moderat. Die bereits patentierten Terpyridin-Mn-Komplexe sind sehr stabil gegen Oxidation im wässrigen alkalischen Milieu und weisen bei pH  $\approx$  10 ein Aktivitätsmaximum auf.<sup>[113,114]</sup>

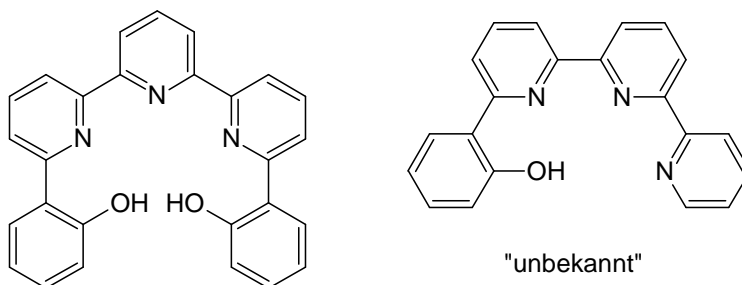
Interessanterweise handelt es sich bei den dort beschriebenen Verbindungen jeweils um die beidseitig substituierten Derivate. Dementsprechend sind dort auch symmetrische Terpyridin-Hydroxyphenyle erwähnt, welche sich als Kombination des Terpyridin-Rückgrats und der bereits bei den Salenen enthaltenen Hydroxyphenyl-Bausteins beschreiben lassen. Für das 6,6''-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (Abbildung 25, Links) ergibt sich dabei, insbesondere anhand der Strukturdaten eines von WARD *et al.* veröffentlichten Kupfer(II)-Komplexes, ein weiterer interessanter Aspekt (Abbildung 24).<sup>[115]</sup> Der potentiell fünfzählige Ligand koordiniert das Zentralatom lediglich als vierzähliger N<sub>3</sub>O<sup>-</sup>-Ligand unter Erhaltung eines Hydroxyphenyl-Restes in seiner phenolischen Form (O1). Es bildet sich eine Art Sandwich zweier Komplexfragmente. Das koordinierende Sauerstoffatom des zweiten Hydroxyphenyl-Restes (O2) koordiniert an das eigene Kupferatom (Cu1) in einer gedachten Basisebene und apical an das Kupferatom des anderen Komplexfragmentes (Cu1A). Für die Zentralatome ergibt sich jeweils eine stark verzerrt pyramidale Koordinationssphäre. Die Cu-N-Bindungen schwanken



**Abbildung 24:** Der von WARD *et al.* vorgestellte Cu(II)-Komplex.<sup>[115]</sup>

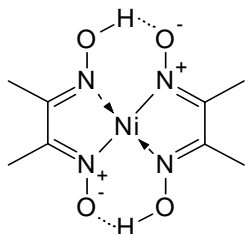
dabei eng um 2.01 Å, während die basale Cu-O-Bindung mit 1.87 Å deutlich kürzer ist als die apicale Cu-O-Bindung mit 2.45 Å. Eine der Hauptauffälligkeiten an diesem Ligandkonzept ist, dass alle bekannten Ligandstrukturen sukzessive auf dem mittleren Pyridinring des Terpyridins aufgebaut werden. Durch diese Synthesestrategie ist auch die Symmetrie der Verbindungen zurückzuführen, da in der Regel derselbe Seitenarm beidseitig simultan eingeführt wird.

Da bislang keine asymmetrisch substituierten Terpyridin-Hydroxyphenyle bekannt sind ergibt sich damit die Fragestellung, ob die Synthese eines reinen  $N_3O^-$  Liganden, z.B. dem bislang unbekannten 6-(2-Hydroxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (Abbildung 25, Rechts) realisiert werden kann.



**Abbildung 25:** 6,6''-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (Links, *CIBA*); 6-(2-Hydroxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (Rechts).

Als bislang unerforscht haben sich, insbesondere in Bezug auf deren katalytische Aktivität im Bleichprozess, Oximderivate erwiesen, von denen sehr viele Oxim-Übergangsmetallkomplexe mit zum Beispiel mit Nickel(II) als Zentralion bekannt sind (Abbildung 26). Der qualitative Nachweis von Nickel in wässrigen Lösungen als Bis(dimethylglyoximato)nickel ist sicherlich jedem Chemiker schon aus den anorganischen Grundpraktika ein Begriff.<sup>[116]</sup>



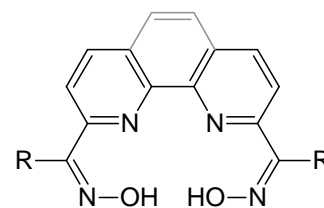
**Abbildung 26:** Bis(dimethylglyoximato)nickel.

Röntgenstrukturanalysen ergeben, dass das Nickel(II)-Kation in diesen Komplexen quadratisch planar von den vier Stickstoffatomen der beiden Oxim-Liganden koordiniert wird. Die Basisebene wird durch die vier Stickstoffatome der Liganden aufgespannt, wobei der mittlere Bindungsabstand zu den Stickstoffatomen 1.96 Å beträgt, was für eine reine *N*-Donor-Bindung spricht. Im Falle des

Bis(diphenylglyoximato)nickels liegt das Nickel auch in einer rein quadratisch pyramidalen Umgebung vor und wird durch die vier Stickstoffatome zweier Liganden koordiniert, wobei die Ni-N-Abstände im Vergleich zu Bis(dimethylglyoximato)nickel mit ca. 1.86 Å leicht verkürzt sind.

Für Oximderivate ergibt sich eine weitere Fragestellung, denn diese Verbindungen sind insbesondere auch aufgrund ihres zu erwartenden Verhaltens gemäß des HSAB-Konzeptes (hard and soft acids and bases) interessant. Im Gegensatz zu  $Ni^{2+}$ , welches noch ein relativ hartes Kation ist, ist  $Mn^{2+}$  eher als weich einzustufen und sollte daher die Koordination an die weichen Stickstoffatome noch deutlicher bevorzugen. Fraglich ist, ob  $Mn^{4+}$  als ein relativ hartes Kation die Sauerstoff-Koordinationsstellen bevorzugen würde. Sollte dies der Fall sein, so kann

angenommen werden, dass sich die Koordination eines solchen Mangankomplexes unter Waschbedingungen ändert, wenn Mangan(II) von Wasserstoffperoxid zu Mangan(IV) oxidiert wird. Insgesamt ist es vorteilhaft, wenn das betrachtete Ligandsystem sowohl sterisch als auch elektronisch befähigt ist, das Zentralion als reaktives Zentrum in unterschiedlichen Oxidationsstufen stabilisieren zu können. Die koordinativen Eigenschaften des Oxims können mit einem chelatisierenden Rückgrat kombiniert werden, indem zwei Hydroxyl-Imin-Einheiten des Oxims über ein Bipyridin- bzw. Phenanthrolin-Grundgerüst verbrückt werden. Als ein geeigneter Ligand ist lediglich das 1,10-Phenanthrolin-2,9-bisformyloxim **37** ausführlicher beschrieben, welches bereits von ANGELOFF *et al.* zur Komplexierung der zweiwertigen Metalle Zn, Cu, Cd, Co und Ni verwendet wurde.<sup>[117]</sup> Die dort erhaltenen Komplexverbindungen wurden dabei als potentielle Reagenzien für die Nukleinsäure-hydrolyse entworfen. Interessanterweise fungiert 1,10-Phenanthrolin-2,9-bisformyloxim **37** dabei in den meisten Fällen als tridentater Ligand und bildet mit den Metallkationen trigonal bipyramidale, quadratisch pyramidale oder quadratisch bipyramidale Strukturen aus. Aus der Umsetzung mit Cadmium(II)nitrat wird eine ungewöhnliche pentagonal bipyramidale Struktur erhalten, in welcher 1,10-Phenanthrolin-2,9-bisformyloxim **37** ausnahmsweise als tetradentater Ligand an das Metall koordiniert. Des Weiteren wurde das 6,6'-Bisacetyloxim-2,2'-bipyridin **35** (H<sub>2</sub>(baobipy)) von SENGÜL *et al.* erst kürzlich als Ligand für die Metalle Cu, Pt und Pd eingesetzt um an den erhaltenen Komplexen Strukturstudien durchzuführen.<sup>[118]</sup> Speziell für Oximderivate auf Basis eines Bipyridin- oder Phenanthrolin-Rückgrats konnten keine bleichrelevanten Informationen gefunden werden, was diese als potentielle Liganden für Mangan im Hinblick auf die Anwendung in der katalytischen Aktivierung von Wasserstoffperoxid besonders reizvoll erscheinen lässt (Abbildung 27).



**Abbildung 27:** Bisglyoximderivate mit Bipyridin- oder Phenanthrolin-Rückgrat. R = H, Alkyl.

Als potentielle  $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Donor-Chelatliganden wurden im Rahmen dieser Arbeit auch erstmals Bishydroxychinoline zur Komplexierung zweiwertigen Mangans verwendet, und die resultierenden Komplexverbindungen auf ihre Eignung im Bleichprozess untersucht. Die dazu verwendeten Bishydroxychinoline leiten sich dabei von 8-Hydroxychinolin (HqnH) ab, welches auch unter der Abkürzung „Oxin“ bekannt ist. Dieses kann als zweizähniger, monoanionischer NO-Chelatligand an Metalle koordinieren. Mit über 30 Metallionen sind daraus erhaltene Komplexverbindungen bereits seit Mitte des letzten Jahrhunderts bekannt, und wurden bereits vielfältig beschrieben und untersucht.<sup>[119,120]</sup>

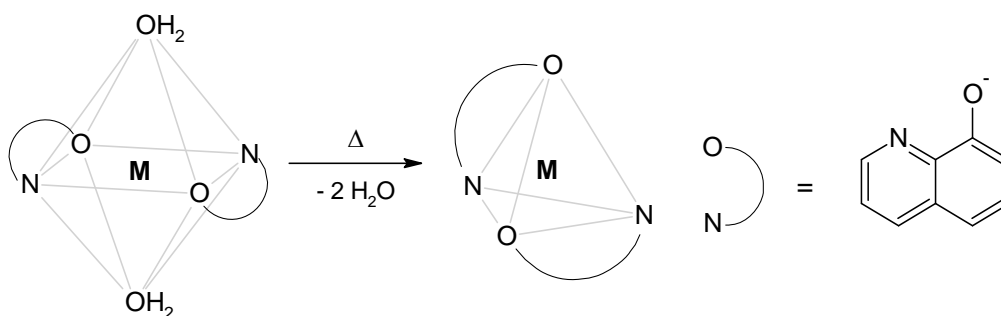
So finden sich mit nahezu allen Metallen und Halbmetallen Beispiele für Koordinationsverbindungen (Na, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc,<sup>[121]</sup> La, Ti, Zr,<sup>[122]</sup> Hf,<sup>[122]</sup> Th,<sup>[122,123,124]</sup> V,<sup>[125]</sup> Nb, Cr, Mo,<sup>[126,127]</sup> W,<sup>[127,128]</sup> U,<sup>[124]</sup> Nd,<sup>[129]</sup> Mn, Re,<sup>[130]</sup> Fe,<sup>[131]</sup> Ru,<sup>[132]</sup> Co, Ni,<sup>[133]</sup> Pd, Pt,<sup>[134]</sup> Cu,<sup>[135]</sup> Ag, Zn,<sup>[136]</sup> Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Ho,<sup>[137]</sup> Pb, Bi Yb,<sup>[129]</sup> Abbildung 28).

8-Hydroxychinolin wird weiterhin auch als Reagenz zur quantitativen Bestimmung von Aluminium, Magnesium, Bismut, Cadmium, Titan, Zink, sowie einiger Lanthanoiden eingesetzt.<sup>[138]</sup> Bekannt ist es beispielsweise auch als Referenzsubstanz für die Elementaranalyse, oder in Form seines wasserlöslichen Sulfates als Desinfektionsmittel bzw. Antimykotikum.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
		La	Co	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

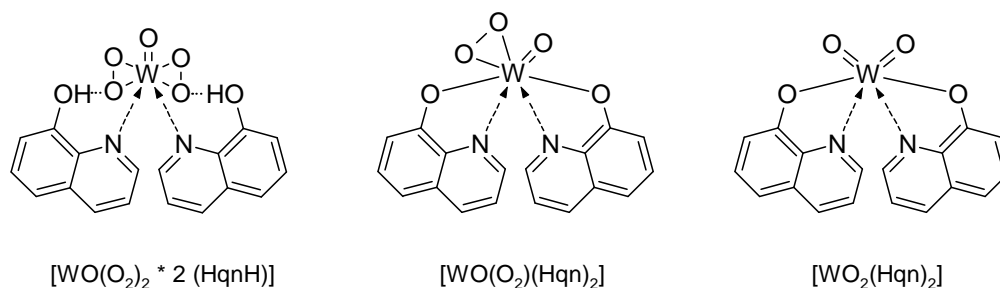
**Abbildung 28:** Elemente, welche mit HqnH bekannte Komplexverbindungen bilden.

Als Ligand stellt 8-Hydroxychinolin sowohl  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donoreigenschaften über die Phenolgruppe, als auch  $\pi^*$ -Akzeptoreigenschaften über die Chinolinfunktion für eine Koordination zur Verfügung. Dadurch entsteht ein recht starkes Ligandenfeld, weshalb gewöhnlich Metallkationen in mittleren und hohen Oxidationsstufen stabilisiert werden. Übergangsmetallkomplexe werden dabei bevorzugt jeweils mit der mittleren Oxidationsstufe eines Elements gebildet, da 8-Hydroxychinolin eine redoxaktive Verbindung ist. In wässriger Umgebung entstehen mit zweiwertigen Metallkationen meist oktaedrische Komplexverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $[M(Hqn)_2(H_2O)_2]$  in denen zwei Hqn-Liganden eine trans-planare Anordnung einnehmen. Die axialen Positionen werden üblicherweise von Wasser besetzt. Das enthaltene Wasser kann zumeist thermisch entfernt werden wodurch sich in der Regel eine tetraedrische Koordinationssphäre ergibt (Schema 3).



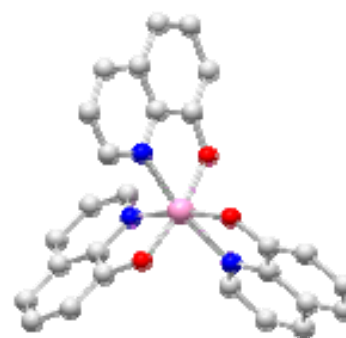
**Schema 3:** Bevorzugte Koordinationsmodi des Hqn-Liganden mit zweiwertigen Metallkationen (M).

Interessant sind auch Ergebnisse die von BHATTACHARYYA *et al.* in der homogenen Epoxidierung von Alkenen mit einem Hydroxychinolin-Wolfram-Komplex erzielt wurden.<sup>[128]</sup> So wurde durch Umsetzung von frisch gefälltem  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  mit 8-Hydroxychinolin in Wasserstoffperoxid-haltiger, essigsaurer Lösung zunächst  $[\text{WO}(\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{HqnH}]$  als gelbes Addukt erhalten (Abbildung 29, Links), welches nach Kristallisation aus einem Acetonitril-Diethylether-Gemisch als  $[\text{WO}(\text{O}_2)(\text{Hqn})_2]$  in Form orangegelber Kristalle anfällt (Abbildung 29, Mitte). Beide Verbindungen zeigen dabei in Natriumhydrogencarbonat-gepufferter Wasserstoffperoxid-Lösung eine gute bis sehr gute katalytische Effizienz in der Epoxidierung von Cyclopenten. Bei stöchiometrischer Reaktionsführung entsteht der orange-rote Komplex  $[\text{WO}_2(\text{Hqn})_2]$  (Abbildung 29, Rechts).



**Abbildung 29:** In der homogenen Epoxidierung auftretende Wolfram-Komplexe.<sup>[128]</sup>

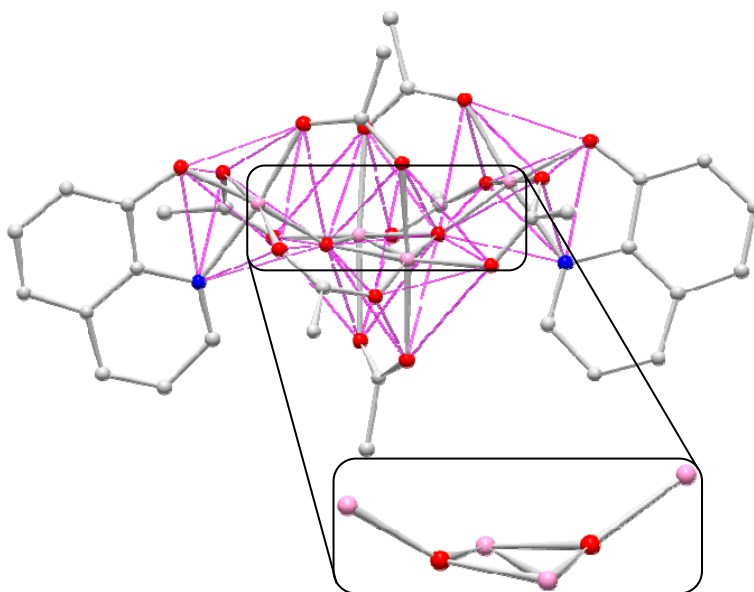
Als weiteres Beispiel für Mangan-Hydroxychinolin-Verbindungen ist der homoleptische Komplex  $[\text{Mn}(\text{Hqn})_3]$  zu erwähnen, der erstmalig 1975 von HEMS und MACKAY synthetisiert wurde (Abbildung 30).<sup>[139,140]</sup> Zu diesem ist auch der isomorphe Komplex  $[\text{Co}(\text{Hqn})_3]$  bekannt. Den Koordinationspolyeder bildet ein leicht verzerrtes Oktaeder aus drei propellerartig angeordneten Liganden. Das Zentralatom wird dabei von den drei Sauerstoffatomen bzw. Stickstoffatomen jeweils meridional koordiniert. Die Mangan-Stickstoff-Bindungsabstände liegen bei durchschnittlich 2.181 Å und die Mangan-Sauerstoff-Bindungsabstände bei 1.915 Å, was innerhalb der für Mn(III) typischen Bereiche liegt.



**Abbildung 30** Molekülstruktur von Tris(8-hydroxychinolino)mangan(III).<sup>[139,140]</sup>

Ein interessantes Beispiel für einen mehrkernigen, heteroleptischen Hydroxychinolin-Mangan(III)-Komplex ergibt sich aus einer Komproportionierungsreaktion zwischen Mangan(II) und der Mangan(VII)-Spezies  $n\text{Bu}_4\text{NMnO}_4$ . In Gegenwart von Essigsäure und HqnH entsteht ein vierkerniger Mangan(III)-oxocarboxylat-hydroxychinolin-Komplex (Abbildung 31).<sup>[141]</sup>

Das tetranukleare, zentrale Anion besteht aus einem  $\text{Mn}_4\text{O}_2$ -Kern, in dem die zwei  $\text{O}_2^{2-}$ -Ionen jeweils drei Mangan(III)-Ionen verbrücken. Die zwei  $\text{Mn}_3\text{O}$ -Einheiten bilden so eine „butterfly“- $\text{Mn}_4\text{O}_2$ -Anordnung. Die sieben Carboxylatliganden verbrücken jeweils zwei Manganatome, und die beiden Hqn-Liganden chelatisieren die beiden äußeren Manganionen. Für alle Metallzentren ergibt sich eine gestreckt oktaedrische Koordinationssphäre ( $\text{KZ} = 6$ ). Die Streckung beruht auf einer Jahn-Teller-Verzerrung des high-spin  $d^4$ -Mangan(III)-Ions.

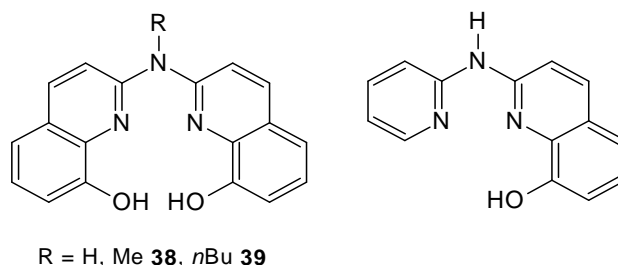


**Abbildung 31:** Molekülstruktur des Mangan(III)-oxocarboxylat-hydroxychinolin-Komplexes mit Ausschnittsvergrößerung der „butterfly“- $\text{Mn}_4\text{O}_2$ -Anordnung.<sup>[141,142]</sup>

Die Mangan-Stickstoff-Bindungsabstände sind mit durchschnittlich  $2.05 \text{ \AA}$  relativ kurz. Die Mangan- $\mu$ -O-Bindungsabstände sind mit  $1.88 \text{ \AA}$  relativ kurz, während die terminalen Mangan-O-Bindungsabstände im Bereich zwischen  $1.92$ - $2.24 \text{ \AA}$  um den Mittelwert der für Mn(III) typischen Mn-O-Abstände schwanken.<sup>[142]</sup>

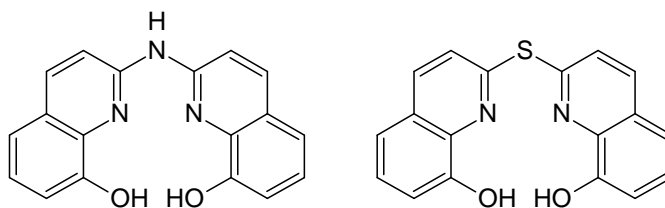
Ausgehend von dem bekannten breiten Anwendungsspektrum des 8-Hydroxychinolins ergab sich die Idee, dass es möglich sein sollte, durch Verknüpfung zweier Oxin-Einheiten ein tetradentates Ligandgerüst zu schaffen. Dieses sollte dann als dianionischer  $\text{N}_2\text{O}_2$ -Donorligand im weitesten Sinne mit Salenen vergleichbare Koordinationsmöglichkeiten besitzen und als heterocyclische SCHIFF-Base zudem hydrolysestabil sein. Interessanterweise sind Bishydroxychinoline mit einer Stickstoff-Brückenfunktion bereits seit den 80er Jahren bekannt (Abbildung 32). So bilden *N*-Alkyl-2,2'-bis(8-hydroxychinoline) mit verschiedenen seltenen Erden lumineszente Komplexverbindungen und werden in dieser Form für die Extraktion und anschließende fluorimetrische Bestimmung verwendet.<sup>[143]</sup> Des Weiteren wurden mehrere *N*-Alkyl-2,2'-bis(8-hydroxychinoline) und ähnliche Verbindungen sowohl als Reinstoffe als auch mit Yttrium und Europium eingehend kristallografisch untersucht.<sup>[144]</sup> Insbesondere die

Lumineszenzeigenschaften entsprechender Komplexe erregte dabei großes Interesse. So erfolgte durch die BAYER AG zur Jahrtausendwende die patentrechtliche Schützung von Bishydroxychinolin-Komplexen mit ein-, zwei-, oder dreiwertigen Hauptgruppenmetallen oder Lanthanoiden und deren Verwendung zum Aufbau elektrolumineszierender Anordnungen.<sup>[145]</sup>



**Abbildung 32:** Bereits bekannte *N*-Alkyl-2,2'-bis(8-hydroxychinoline) und Verwandte.<sup>[143,145]</sup>

Auch die erwähnte Parallele zwischen Salen- und Bishydroxychinolin-Komplexen wurde bereits für zweiwertige Metalle der Gruppe 14 untersucht.<sup>[146]</sup> Obwohl solche Systeme schon bekannt sind verbleibt als großes Handicap dieser Chemie, dass die erwähnten *N*-Alkyl-2,2'-bis(8-hydroxychinoline) zwar kommerziell erhältlich sind, jedoch keine verwendbaren Informationen bezüglich der synthetischen Zugänglichkeit existieren. Die sich aus den spärlich vorliegenden Informationen ergebenden Synthesestrategien wurden in der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER von C. BRINKMANN ausgiebig insbesondere auf deren Durchführbarkeit untersucht.<sup>[147]</sup> Die entwickelten Methoden konnten in enger Zusammenarbeit mit der vorliegenden Arbeit maßgeblich optimiert werden. Dadurch konnte dort sowohl das kommerziell nicht erhältliche 2,2'-Aminodichinolin-8-ol, als auch das 2,2'-Thiodichinolin-8-ol dargestellt und untersucht werden (Abbildung 33).



**Abbildung 33:** Von C. BRINKMANN dargestellte Ligandsysteme.<sup>[147]</sup>

Des Weiteren wurden dort auch aus den dargestellten Bishydroxychinolin-Liganden Komplexverbindungen mit zweiwertigem Mangan und Kobalt synthetisiert und auf deren Verwendbarkeit in der Wasserstoffperoxidaktivierung (Mn) bzw. Carbonylierung von Nitroaromaten (Co) untersucht.





---

## 4. Diskussion der Ergebnisse

---

### 4.1 Tris(imidazol-2-yl)phosphine

Obwohl diverse Tris(imidazol-2-yl)phosphin-Liganden bereits beschrieben wurden (Kap. 3.4.1), erwies sich ihre Synthese als nicht so trivial wie zunächst vermutet. Dies resultiert zunächst daraus, dass die Auswahl der benötigten Ausgangsverbindungen sehr eingeschränkt ist, wenn größere Mengen der Liganden relativ kostengünstig darstellbar sein sollen. Als geeignete Edukte sind lediglich Imidazol, 1-Methylimidazol **1** und Benzimidazol **2** kommerziell günstig verfügbar. Bereits geringe Änderungen des Substitutionsmusters in 1,4,5-Position des Imidazolringes führen allerdings zu enormen Preissteigerungen bzw. dazu, dass diese Verbindungen nicht kommerziell erhältlich sind. Beispielsweise ist im Vergleich zum unsubstituierten Benzimidazol bereits das 1-Methylbenzimidazol **3** bereits um ca. das Vierzigfache teurer (SIGMA-ALDRICH). Demzufolge wurde zunächst versucht Synthesen zu verfolgen, die überwiegend auf möglichst einfache Edukte zurückzuführen sind.

#### 4.1.1 Eduktsynthesen

Bereits die Synthese von 1-Methylbenzimidazol **3**, welches durch eine unproblematisch erscheinende *N*-Methylierung aus vorrätigem Benzimidazol **2** zugänglich sein sollte, erwies sich entgegen der verfügbaren Literaturvorschriften<sup>[149,148,150]</sup> als ungewöhnlich aufwändig. Zur Synthese *N*-methylierter Imidazole sind verschiedene Syntheserouten bekannt, die üblicherweise Dimethylcarbonat oder Methyljodid (MeI) als Methylquelle einsetzen.

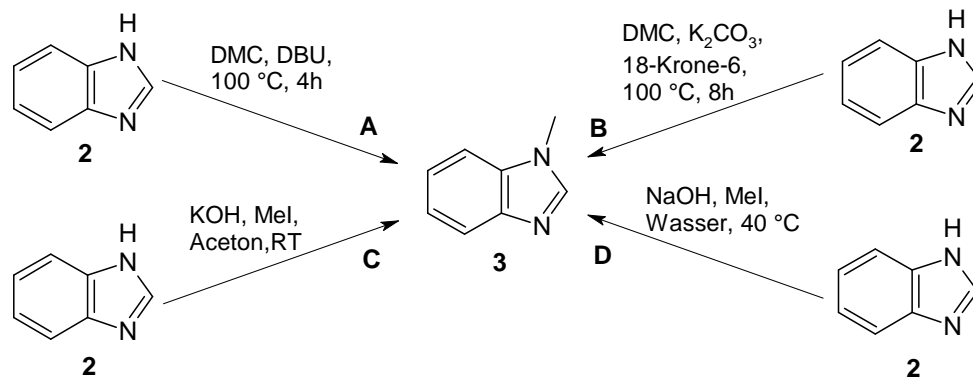
Eine Synthese von *N*-methylierten Imidazolen und weiteren *N*- und *O*-methylierten Verbindungen wird von SHIEH *et al.* beschrieben, in welcher Dimethylcarbonat als Methylquelle dient (Schema 4, A).<sup>[148]</sup> Als Base und Katalysator wird 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) eingesetzt, wobei die Autoren postulieren, dass zunächst DBU mit Dimethylcarbonat reagiert und eine reaktive Zwischenstufe bildet. Dies führt dazu, dass die Reaktion unter relativ milden Bedingungen durchgeführt werden konnte. Als weitere Verbesserung der Reaktion wurde die Verwendung von Mikrowellenstrahlung anstelle thermischer Energie postuliert.

Diese Methode für die praktische Anwendungen zweifelhaft, da nur Ausbeuten nach HPLC-Analyse angegeben sind und keine tatsächlich isolierten Ausbeuten. Mehrfache Versuche mit Benzimidazol **2** lieferten bei beiden Syntheserouten nur sehr schlechte Ausbeuten an 1-Methylbenzimidazol **3**.

Die Verwendung von Dimethylcarbonat unter phasentransfer-katalytischen Bedingungen für die Methylierung von z. B. Alkoholen zu Diethylethern, Thiolen zu Thioethern und Imidazolen zu 1-Methylimidazolen wurde von LISSEL *et al.* beschrieben (Schema 4, B).<sup>[149]</sup> Dimethylcarbonat dient dabei im Überschuss sowohl als Reaktand als auch als Lösungsmittel. Das zu methylierende Stickstoffatom wird mit Kaliumcarbonat als Base unter Zusatz des Phasentransferkatalysators 18-Krone-6 deprotoniert. Im Anschluss erfolgt ein nukleophiler Angriff an das Dimethylcarbonat und damit eine Methylierung des Stickstoffs. Mit dieser Methode konnten dort 2-Methylimidazol **1** und Benzimidazol **2** erfolgreich methyliert werden.<sup>[149]</sup>

*N*-Methylierungen mit Methyljodid folgen im Allgemeinen immer dem gleichen Schema. Zunächst wird der zu methylierende Stickstoff mit einer geeigneten Base deprotoniert, wodurch ein *N*-Nukleophil generiert wird, welches anschließend in einer klassischen S<sub>N</sub>2-Reaktion am Methyljodid angreifen kann. Für Phenole, Alkohole und Amine sind Alkalihydroxide bekanntermaßen ausreichend basisch, um die Deprotonierung zu bewirken. Auch für Imidazole und Benzimidazole existieren diverse Vorschriften, denen zufolge eine *N*-Methylierung mit Methyljodid in Wasser oder Aceton mit Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid als Base möglich sein soll. So berichtet KIKUGAWA,<sup>[150a]</sup> dass die Zugabe von Kaliumhydroxidpulver zu einer Benzimidazol-Lösung in Aceton und nachfolgender Zugabe eines zwei- bis dreifachen Überschusses Methyljodid in hohen Ausbeuten das alkylierte Produkt liefert (Schema 4, C). Interessanterweise scheint die Verwendung von fein gepulvertem Kaliumhydroxid essenziell zu sein, da KOH-Pellets oder die Verwendung von Kaliumcarbonat deutlich schlechtere Umsätze liefern. Eine ähnliche Strategie wird von PILARSKI beschrieben, wobei dort ausschließlich in wässriger Natriumhydroxid-Lösung gearbeitet wird (Schema 4, D).<sup>[150b]</sup> Im Unterschied zu KIKUGAWAS Methode wird weitgehend auf Lösungsmittel verzichtet, wodurch sich das Reaktionsgemisch verfestigt und mechanisch und thermisch bearbeitet werden muss. Auch hier konnten die Literaturausbeuten nach abschließender Extraktion des Produkts mit Benzol oder Chloroform nicht annähernd erreicht werden. Auch Versuche selektiv die Aminfunktion mit einer extrem starken Base wie *n*BuLi bei tiefen Temperaturen in Toluol zu deprotonieren schlugen insofern fehl, als dass nach Umsetzung mit Methyljodid kein einheitliches Produkt isoliert werden konnte. Insgesamt führten alle Umsetzungen entweder nicht zum gewünschten

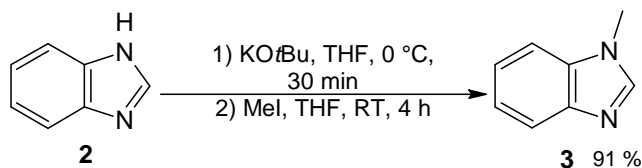
Produkt, oder dieses war so stark mit Edukten und Zersetzungsprodukten verunreinigt, dass eine Aufreinigung nicht sinnvoll war. Die Ursache der allgemein schlechten Ergebnisse bei der Reproduktion der Literaturvorschriften ist wahrscheinlich in der unzureichenden Reaktivität von Dimethylcarbonat oder den teilweise abenteuerlichen Reaktionsbedingungen zu suchen.



**Schema 4:** Nicht reproduzierbare Synthesen für N-Methylbenzimidazol **6**.  
A<sup>[149]</sup>, B<sup>[148]</sup>, C<sup>[150a]</sup>, D<sup>[150b]</sup>

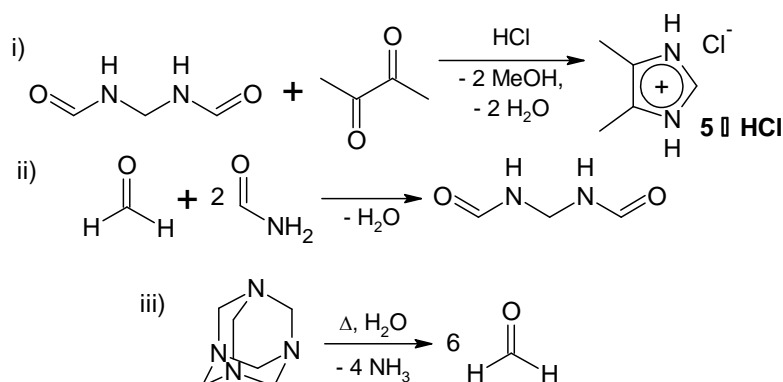
Offensichtlich ist die Reaktion stark abhängig von den gewählten Bedingungen wie der verwendeten Base und vom Lösungsmittel. Es wurde daher versucht durch Variation dieser Parameter optimale Reaktionsbedingungen zu finden. Zunächst sollten im Lösungsmittel Edukt, Base und Produkt möglichst gut löslich sein um eine Reaktion in verdünnter, homogener Lösung zu gewährleisten. Eventuell entstehende Nebenprodukte wie Salze sollten möglichst schlecht löslich sein, um der Reaktion eine weitere Triebkraft zu liefern und die Isolierung des Produktes zu vereinfachen. Weiterhin sollte eine Base gewählt werden, die mit Alkalimetallhydroxiden im weitesten Sinne vergleichbar ist und den Anspruch der guten Löslichkeit erfüllt.

Diese Bedingungen ergaben nach einigen Versuchen THF als optimales Lösungsmittel und als Base der Wahl KO<sup>t</sup>Bu, da in THF alle Reaktanden sehr gut und entstehendes Kaliumiodid nur sehr begrenzt löslich ist. Nach Deprotonierung von Benzimidazol **2** durch KO<sup>t</sup>Bu bei 0 °C in THF und anschließender Umsetzung mit MeI kann 1-Methylbenzimidazol **3** nach Abtrennen des gebildeten Kaliumiodid und Entfernen des Lösungsmittels nahezu quantitativ in bereits hoher Reinheit gewonnen werden (Schema 5). Bei dieser Reaktionsführung werden die Reaktanden nur äquimolar eingesetzt, aufwändige flüssig-flüssig Extraktionen entfallen und das Produkt fällt bereits nach Umkristallisieren aus Toluol/Heptan als farbloser, kristalliner Reinstoff an.



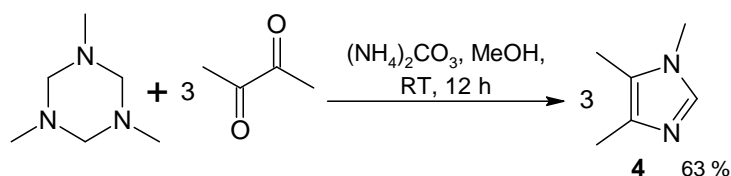
**Schema 5:** Erfolgreicher neuer Syntheseweg von 1-Methylbenzimidazol **3**.

Ähnliche Probleme ergaben sich bei der Darstellung des ebenfalls nicht kommerziell erhältlichen 1,4,5-Trimethylimidazols **4**. Zunächst wurde der bereits literaturbekannte Syntheseweg zu 4,5-Dimethylimidazol **5** gewählt, welches im Anschluss einer *N*-Methylierung unterzogen werden sollte. Die Synthese von 4,5-Dialkylimidazolen geht dabei auf Arbeiten von BREDERECK und THEILIG zurück und wird dort durch Umsetzung von Acyloinen oder Benzoinen mit Formamid erreicht.<sup>[151]</sup> Diese Reaktion beruht auf einer Kombination von Aminierung und Formylierung, gefolgt vom Ringschluss zum stabilen aromatischen Imidazol-System und wurde auch bereits von BROWN *et al.* für Imidazolsynthesen verwendet.<sup>[66b]</sup> Ein weiterer möglicher Zugangsweg besteht darin, dass Methylendiformamid **6** mit 2,3-Butadion in konzentrierter Salzsäure zum 4,5-Dimethylimidazol-Hydrochlorid **5•HCl** reagiert (Schema 6, i).<sup>[152]</sup> Wahrscheinlich erfolgt dabei ein nukleophiler Angriff der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome auf das C-Atom der - durch Protonierung aktivierten - Keto-Gruppen des Butadions (vgl. Acyloin). Eine anschließende  $\beta$ -Eliminierung der intermediär entstehenden Alkohole führt zur Bildung eines stabilen aromatischen Systems. Das benötigte Methylendiformamid **6** wird aus einer Kondensation von Formaldehyd mit zwei Äquivalenten Formamid erhalten (Schema 6, ii).<sup>[153]</sup> Als Formaldehydquelle dient Urotropin, welches unter Erhitzen in Formaldehyd und Ammoniak zerfällt (Schema 6, iii). Zwar kann auch direkt Paraformaldehyd eingesetzt werden, jedoch lieferte dies im Vergleich zu Urotropin als Formaldehydquelle schlechtere Ergebnisse.<sup>[154]</sup> Die Synthese von 4,5-Dimethylimidazol-Hydrochlorid **5•HCl** gelingt dabei in nahezu quantitativer Ausbeute. Das basische Entfernen des Hydrochlorids zur Isolierung des freien 4,5-Dimethylimidazol **5** war für die folgenden Methylierungsreaktionen nicht notwendig, da dies durch einen entsprechenden Überschuss Base kompensiert werden sollte. Bei Bedarf kann dies durch Aufnehmen des Salzes in wässrigem Medium, Neutralisation mit Natriumhydroxid oder besser Natriumhydrogencarbonat und anschließender Extraktion des Imidazols mit Chloroform erfolgen.



**Schema 6:** Darstellung von 4,5-Dimethylimidazol-Hydrochlorid **5•HCl** (i) und Edukten (ii, iii).<sup>[152-154]</sup>

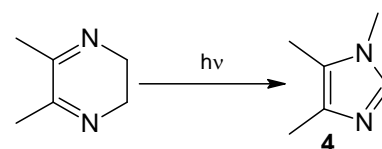
Alle bereits von der Methylierung von Benzimidazol **2** bekannten Verfahren, inklusive des hier vorgestellten mit KO<sup>t</sup>Bu/Mel in THF, führten an dieser Stelle weder mit freiem 4,5-Dimethylimidazol **5** noch mit dessen Hydrochlorid zu brauchbaren Ausbeuten an 1,4,5-Trimethylimidazol **4**. Somit war es notwendig einen Syntheseweg zu finden, der das Produkt möglichst in der endgültigen Form in einem Schritt zugänglich macht. Dazu bedarf es der Einführung der *N*-Methylfunktion bereits beim Ringschluss. Dies gelingt gemäß ARDUENGO III *et al.* durch eine Kondensation von Formaldehyd und Methylamin mit 2,3-Butadion in ammoniakalischem Methanol, wobei Formaldehyd und Methylamin als wässrige Lösungen eingesetzt werden.<sup>[155]</sup> Die Durchführung unter wässrigen Bedingungen ergab dabei auch nach mehrfacher Wiederholung nur unbefriedigende Ausbeuten, was wohl in erster Linie daran liegen mag, dass eine Kondensationsreaktion erwartungsgemäß von großen Mengen Wasser negativ beeinflusst wird. Es wurde festgestellt, dass eine weitgehend wasserfreie Reaktionsführung zu deutlichen Ausbeutesteigerungen führt. Formaldehyd und Methylamin werden dazu durch 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazin ersetzt **7**, welches ein Synthon für je drei Formaldehyd- und Methylamin-Einheiten darstellt. Das eingesetzte 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazin **7** wurde bislang nur bei der Synthese von Imidazol-*N*-Oxiden aus 1-Hydroxyiminoketonen eingesetzt.<sup>[156]</sup> Dieses wird aus einem 1:1-Gemisch der wässrigen Lösungen durch Kondensation und Entwässerung mit festem Natriumhydroxid als organische Phase abgeschieden und nach Abtrennen ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Auf diesem neuen wasserfreien Weg gelingt die Darstellung von 1,4,5-Trimethylimidazol **4** in guten bis sehr guten Ausbeuten (Schema 7).



**Schema 7:** Neue wasserfreie Synthese von 1,4,5-Trimethylimidazol **4**.

Ein weiterer Zugang zu 1,4,5-trisubstituierten Imidazolen ergibt sich aus Arbeiten von BEAK und MIESEL.<sup>[157]</sup> Sie beobachteten, dass mehrere 4,5-substituierte 2,3-Dihydropyrazine photolytisch zu Imidazolen umgelagert werden können (Schema 8).

Dementsprechend konnte dort aus 2,3-Dihydro-5,6-dimethylpyrazin durch Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe das 1,4,5-Trimethylimidazol **4** in guten Ausbeuten erhalten werden.

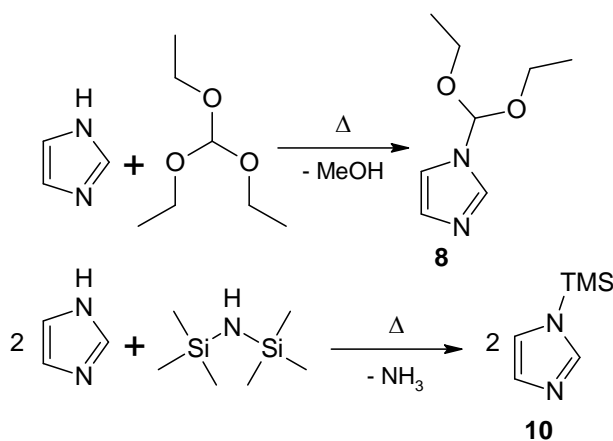


**Schema 8:** Synthese von 1,4,5-Trimethylimidazol **4** nach BEAK und MIESEL.<sup>[157]</sup>

Dieser Syntheseweg wurde nicht verfolgt, da einerseits das Edukt nicht verfügbar war, und andererseits aus der Literatur geschlossen werden konnte, dass die Reaktion nur für relativ kleine Mengen gut handhabbar ist.

Für die Synthese von Tris(imidazol-2-yl)phosphinen mit intakter Aminfunktion (ohne Alkylsubstituent am N1) ergibt sich die Notwendigkeit, die NH-Funktionalität während der Lithiierung und Kupplung an ein Phosphorelektrophil zu schützen. Aus Gründen der weiteren Reaktionsführung sollte die entsprechende Schutzgruppe basenstabil und gleichzeitig unter sanften Bedingungen wieder entfernbare sein. In Betracht kamen daher die Schützung als Trimethylsilyl-Gruppe oder als Orthoester, wobei letztere als *ortho*-dirigierende-Gruppe die Lithiierung am C2 des Imidazols positiv beeinflussen sollte.

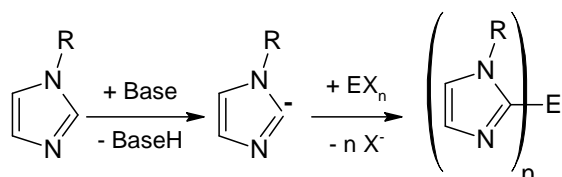
Die Einführung der Orthoester-Schutzgruppe gelingt in guten Ausbeuten nach einem von BROWN *et al.* etablierten Protokoll durch säurekatalysierte Umsetzung mit Ameisensäuretrimethylester oder Ameisensäuretriethylester im Überschuss unter Abspaltung von Methanol bzw. Ethanol (Schema 9, Oben).<sup>[66b]</sup> Nach erfolgter Reaktion können *N*-Dimethoxymethyl- bzw. *N*-Diethoxymethylimidazol **8** oder *N*-Diethoxymethyl-4,5-dimethylimidazol **9** in hoher Reinheit als farblose Öle aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden. Ebenso führt die Umsetzung mit Hexamethyldisilazan unter Säurekatalyse zu *N*-Trimethylsilylimidazol **10**, nach destillativer Aufreinigung ebenfalls in guten Ausbeuten anfällt (Schema 9, Unten).<sup>[158]</sup> Naturgemäß sind die erhaltenen Verbindungen sehr hydrolyseempfindlich.



**Schema 9:** Schützung der NH-Funktion als Orthoester (Oben)<sup>[66b]</sup> oder als Trimethylsilan (Unten)<sup>[158]</sup>.

### 4.1.2 Ligandsynthesen

Ausgangspunkt der Arbeiten war die Reproduktion und, falls möglich, Optimierung der für das 1-Methylimidazol **1** bekannten Synthesen von Tris(imidazol-2-yl)phosphinen. Als Möglichkeit mehrere Imidazol-Einheiten miteinander über ein Brückenatom zu verbinden, um somit mehrzählige Ligandstrukturen zu erhalten, bietet sich dem synthetischen Chemiker die C2-Position im Ring zwischen den beiden Stickstoff-Atomen an. Die dort befindliche CH-Gruppe repräsentiert, abgesehen vom Amin-Stickstoff im unsubstituierten Imidazol, die gegenüber Basen reaktivste Stelle des Moleküls, da sich dort im Falle eines *N*-alkylierten Imidazols das acideste Proton befindet. Dies kann mit einer ausreichend starken Base entfernt werden, wodurch ein C-Nukleophil entsteht. Durch Umsetzung mit geeigneten Elektrophilen sollte es dann möglich sein, Brückenatome E einzuführen (Schema 10).

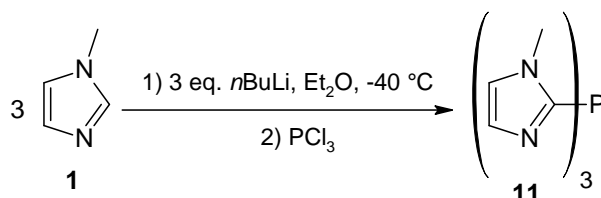


**Schema 10:** Syntheseprinzip heteroatomverbrückter Imidazole.

Abgesehen von der synthetischen Zugänglichkeit sollten mögliche Brückenatome den Öffnungswinkel des Liganden so steuern, dass dieser facial an ein Metallatom koordinieren kann. Dazu ist es notwendig, dass entsprechende Bindungswinkel vom Brückenatom vorgegeben werden, weshalb primär Brückenatome wie z. B. Phosphor ( $93.5^\circ$ ) in Frage kommen.

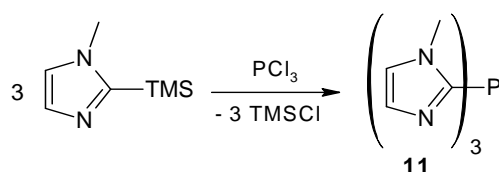
Allgemein erfolgt im Falle *N*-geschützter Imidazole unter geeigneten Bedingungen mit *n*-Butyllithium die Lithiierung bevorzugt am C2-Atom des Ringes, und das generierte 2-Lithioimidazol kann mit Elektrophilen umgesetzt werden.<sup>[159]</sup> Besonders einfach gelingt dies unter Ausnutzung *ortho*-dirigierender Effekte bei Verwendung von Alkoxymethyl-Gruppen als Schutzgruppe am Stickstoff, jedoch sind zur Entfernung der Schutzgruppe recht harsche Bedingungen notwendig und die Ausbeuten in Folge dessen unbefriedigend.<sup>[53a]</sup> Ähnliches wird für die Trityl-Funktion berichtet, da diese Schutzgruppe zwar gute Ausbeuten an 2-substituierten Produkten liefert,<sup>[160]</sup> jedoch ist auch hier der begrenzende Faktor, dass eine Abspaltung nur schlecht gelingt und bei den säurelabilen Tris(imidazol-2-yl)phosphinen sogar zur P-C-Bindungsspaltung führt.<sup>[66c-e]</sup> Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin **11** (timp) wurde von KURTZ *et al.* bereits erwähnt, wobei dort in Ermangelung *ortho*-dirigierender Effekte die Ausbeuten nur gering waren.<sup>[72]</sup>

Basierend auf den Veröffentlichungen von BROWN und KURTZ wurden mehrere Dutzend Reaktionen mit dem einfachsten zur Verfügung stehenden *N*-alkylierten Edukt durchgeführt, ohne jedoch die dort angegebenen Ausbeuten auch nur annähernd reproduzieren zu können (Schema 11).



**Schema 11:** Zugang zu Tris(imidazol-2-yl)phosphin **11** nach BROWN und KURTZ.<sup>[66-72,159,160]</sup>

Diesbezüglich berichteten bereits MOORE und WHITESIDES davon, dass die Synthese heteroaryl-substituierter Phosphinverbindungen durch direkte Lithiierung von z. B. Thiazolen und anschließende Umsetzung mit  $\text{PCl}_3$  nur schlecht gelingt.<sup>[161]</sup> Als alternative Synthesestrategie wurden die entsprechenden Heteroaryle dort zunächst lithiiert und mit Trimethylsilylchlorid umgesetzt. Die C-Si-Bindung der so generierten Heteroaryltrimethylsilane ist relativ labil und anfällig für eine Spaltung durch Umsetzung mit Elektrophilen (Schema 12).<sup>[162]</sup>



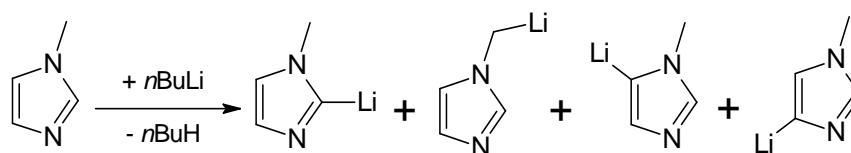
**Schema 12:** Synthese von Tris(imidazol-2-yl)phosphin **11** durch elektrophile Spaltung von C-Si-Bindungen.<sup>[161,162,163]</sup>

Das für diese Umsetzung benötigte *N*-Methyl-2-trimethylsilylimidazol sollte durch Lithiierung von 1-Methylimidazol **1** und anschließende Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid darstellbar sein.<sup>[163]</sup> Interessanterweise werden gemäß der Originalvorschrift beide Reaktionsschritte durch langsame, sequenzielle Zugabe der Reaktanden bei RT und anschließendes Erhitzen am Rückfluss durchgeführt, wodurch das Produkt dort als im Vakuum destillierbare Flüssigkeit in mäßigen Ausbeuten erhalten wird.<sup>[163c]</sup> Imidazol-2-yltrimethylsilan ist als relativ instabile Verbindung bekannt die insbesondere sehr wasserempfindlich ist. Die Empfindlichkeit scheint jedoch auch stark von den Substituenten des Silylrestes abhängig zu sein, da laut JUTZI *et al.* scheinbar sowohl das *N*-Methyl-2-*tert*-butyldimethylsilylimidazol<sup>[163a]</sup> als auch das *N*-Methyl-2-*tert*-butyldiphenylsilylimidazol<sup>[163b]</sup> deutlich stabiler sind als das Imidazol-2-yltrimethylsilan. Da die Reproduktion der Originalvorschrift nicht gelang wurde versucht unter Variation des Lösungsmittels und/oder der Reaktionstemperatur und -zeit die gewünschten Imidazolylsilane



darzustellen. Weder der Austausch von Diethylether gegen THF noch das Arbeiten in reinem Hexan oder Toluol führte dabei zu einer nachhaltigen Verbesserung. Auch führten Versuche die Lithiierung und/oder die Umsetzung mit TMSCl unter Verlängerung der Reaktionszeiten bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchzuführen, ebenso bestenfalls in geringen Mengen zu Produktgemischen. Die betreffenden Gemische zeichneten sich auch nach destillativer Reinigung durch mindestens drei unterscheidbare Signale für die TMS-Gruppe im NMR aus und wurden daher nicht weiter aufgereinigt. Lediglich aus einer Reaktion bei der die Zugabe der *n*BuLi-Lösung zu in THF gelöstem 1-Methylimidazol **1** bei nur leichter Kühlung ( $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) möglichst zügig, und im Anschluss auch die Zugabe von TMSCl recht zeitnah erfolgte (15 min), konnten nach dreimaligem Destillieren im Vakuum Spuren *N*-Methyl-2-trimethylsilylimidazol NMR-spektroskopisch sauber isoliert werden. Da auch hier die Ausbeute an sauberem Produkt unter 5% lag wurde auf eine weitere Verfolgung dieser Syntheseroute verzichtet. Somit waren alle bis dahin erfolgten Versuche selektiv ein formales C2-nukleophiles Imidazol-Derivat zu erzeugen, welches mit  $\text{PCl}_3$  ein entsprechendes Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin **11** liefern würde, gescheitert.

Allen Reaktionen gemein ist jedoch, dass in der Regel Produktgemische entstehen und der Trend zu Nebenreaktionen mit zunehmender Reaktionstemperatur und -zeit scheinbar ebenfalls steigt. Als mögliche Erklärung für dieses Verhalten wurde zunächst vermutet, dass bei höheren Temperaturen nicht ausschließlich thermodynamisch kontrolliert das acideste Proton am C2 abstrahiert wird, sondern auch eine Lithiierung an der Methylgruppe bzw. C4 und C5 erfolgt. Des Weiteren ist bei höherer Temperatur eine Wanderung des Lithiumatoms durchaus denkbar (Schema 13).



**Schema 13:** Mögliche Lithiierungsprodukte durch Nebenreaktion oder Wanderung des Li-Atoms.

Dies würde die in der anschließenden Umsetzung mit Elektrophilen wie TMSCl oder  $\text{PCl}_3$  beobachtete Uneinheitlichkeit der Produkte erklären, welche NMR-Spektroskopisch bestätigt wurde. Die Elementarzusammensetzung der resultierenden Verbindungen wird identisch sein, während sich die physikalischen Eigenschaften wie der Siede- oder Schmelzpunkt voraussichtlich nicht merklich ändern werden.<sup>[vgl. 163c]</sup> Ungeklärt bleibt an dieser Stelle warum mit sterisch anspruchsvolleren Elektrophilen wie TBDMSCl oder TBDPSCl scheinbar überwiegend die C2-substituierten Produkte erhalten werden können.<sup>[163b,d]</sup>

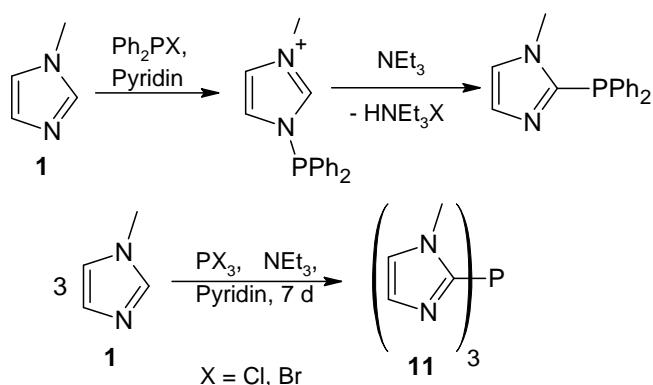
Eine schnelle Lithiierung von 1-Methylimidazol bei tiefen Temperaturen, unter kinetischer Kontrolle, und zügiger Zugabe von  $\text{PCl}_3$  ergab keine deutlichen Veränderungen. Aus entsprechenden Umsetzungen konnte nur in geringen Mengen Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin **11** gewonnen werden. Dabei waren die Ausbeuten noch immer unter 10%, jedoch der Anteil an Nebenprodukten mit sinkender Lithiierungstemperatur deutlich geringer.

Unterdessen durchgeführte Versuche mit 1-Methylbenzimidazol **3** bestätigten, dass auch dort durch eine entsprechende Reaktionsführung das Tris(1-methylbenzimidazol-2-yl)phosphin **12** (tbimp) nicht in befriedigendem Maße lieferte. Die Ausbeuten an isoliertem Produkt lagen üblicherweise deutlich unterhalb der 20%-Marke und waren nicht eindeutig reproduzierbar. Auch an dieser Stelle wurden durch Variation des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeiten keine maßgeblichen Verbesserungen erreicht. Auch hier zeigte sich der Trend, dass eine Lithiierung bei möglichst tiefen Temperaturen nicht zu höheren Ausbeuten, aber zu deutlich weniger Nebenreaktionen führt.

Eine weitere Zugangsmöglichkeit zu entsprechenden Verbindungen durch Phosphorylierung von *N*-Alkylimidazolen und -benzimidazolen mit Phosphor(III)halogeniden in Anwesenheit eines Basenüberschusses wurde von TOLMACHEV *et al.* beschrieben (Schema 14).<sup>[164]</sup> Die Zugabe von Diphenylphosphinchlorid zu einer *N*-Alkylimidazol-Lösung in Pyridin führt zunächst zur Anlagerung einer Diphenylphosphin-Einheit an den N3-Stickstoff des Imidazols, wodurch ein Kation entsteht, welches durch das verbleibende Chlorid-Gegenion stabilisiert wird. Dieses salzartige Addukt lagert im Anschluss induziert durch Triethylamin in das entsprechende Imidazol-2-yl-diphenylphosphin um (Schema 14). Durch die Reaktion von *N*-Alkylimidazolen mit  $\text{PCl}_3$  oder  $\text{PBr}_3$  in einem Pyridin/Triethylamin Gemisch wurden dort Tris(imidazol-2-yl)phosphine in vertretbaren Ausbeuten

gewonnen. In eigenen Versuchen konnten die dort angegebenen Ausbeuten bei Weitem nicht erreicht werden. Dabei sind insbesondere sowohl die extrem langen Reaktionszeiten, als auch die Wahl der Lösungsmittel, und der damit verbundene Aufwand bei der Aufreinigung, besonders ungünstig.

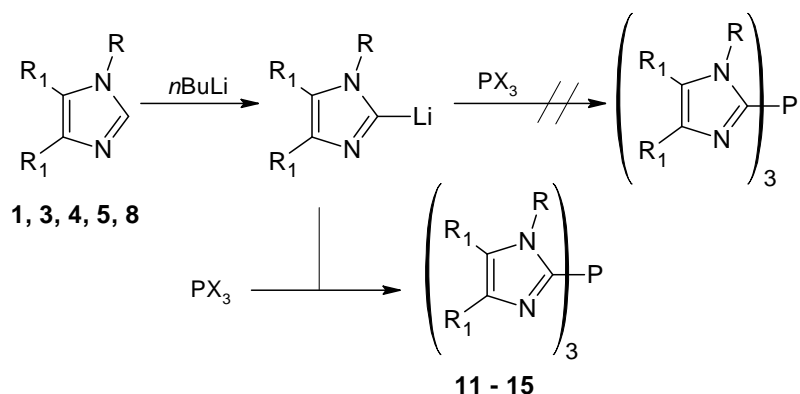
Den nachhaltig schlechten Ergebnissen der Ligandsynthese folgten weitere Versuche 1-Methylimidazol **1** gezielt am C2 mit *n*BuLi oder LDA (Lithiumdiisopropylamid) zu lithiieren,



Schema 14: Von TOLMACHEV beschriebene Synthese.<sup>[164]</sup>

um das entstehende Lithioimidazol zu isolieren bzw. durch Abfangreaktionen mit D<sub>2</sub>O eindeutig NMR-spektroskopisch zu identifizieren. Es zeigte sich dabei, dass weder eine Isolation möglich war, noch ein einheitliches Abfangprodukt nachgewiesen werden konnte. Aus den Beobachtungen aller bisherigen Umsetzungen ergab sich, dass die Lithiierung bei tiefen Temperaturen Nebenreaktionen durch Wanderung des Li-Atoms recht wirksam reduziert. Weitere Experimente führten zwischenzeitlich zu der Beobachtung, dass ungeachtet der weiterhin inakzeptablen Ausbeuten eine Variation des Phosphorelektrophils nur relativ geringfügige Unterschiede bewirkte. Umsetzungen mit PBr<sub>3</sub> und PCl<sub>3</sub> ergaben leicht erhöhte Umsätze und scheinbar weniger Nebenprodukte als Reaktionen mit P(OMe)<sub>3</sub>, welche in der Regel zu keinem Produkt führten. Daraus ergab sich, dass offensichtlich die Ausbeuten auch maßgeblich durch die Art der Umsetzung des generierten Lithioimidazols mit dem Elektrophil beeinflusst werden.

Der große Durchbruch in der Tris(imidazol-2-yl)phosphin-Chemie ergab sich mehr zufällig aus einer Verzweiflungstat, in der nicht wie bislang die gekühlte Lithioimidazol-Lösung mit PBr<sub>3</sub>/PCl<sub>3</sub> versetzt wurde, sondern eine inverse Reaktionsführung gewählt wurde. Dazu wurde eine *N*-Alkylimidazol-Lösung in THF wie üblich mit einer *n*BuLi-Lösung bei -78 °C versetzt und parallel dazu eine PCl<sub>3</sub>-Lösung in THF bereitet und ebenfalls auf -78 °C gekühlt. Nach 15-30 min wird die Lithioimidazol-Lösung aus der Kühlung entfernt, wodurch diese leicht erwärmt (ca. -50 °C), und die mittlerweile orange gefärbte Lösung zur gekühlten PCl<sub>3</sub>-Lösung gespritzt. Dabei erfolgt sofort die Bildung großer Mengen eines farblosen Feststoffes, bei dem es sich um das in THF nahezu unlösliche Produkt handelt. Interessanterweise führt diese Reaktionsführung in guten bis sehr guten Ausbeuten (50-80%) zu den gewünschten Tris(imidazol-2-yl)phosphinen **11** und **12** (Schema 15).



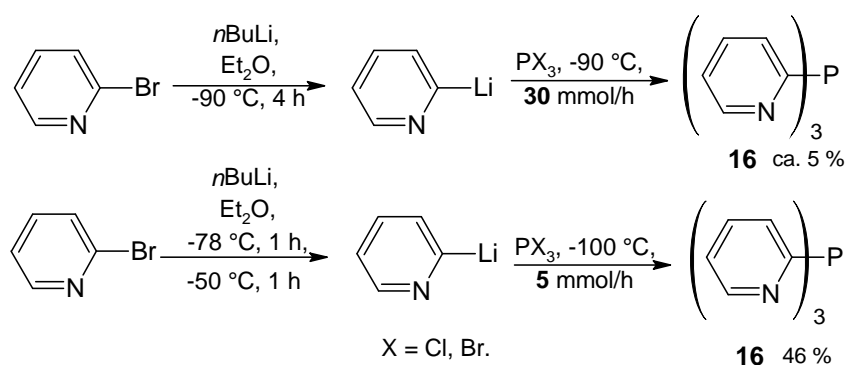
**Schema 15:** Schematische Darstellung der Tris(imidazol-2-yl)phosphin-Synthese; konventionell (Oben); invers (Unten); R = „H“, Me, R<sub>1</sub> = H, Me, -(CH)<sub>4</sub>-, X = Cl, Br.

Diese inverse Reaktionsführung lässt sich auch für die Synthese von Tris(imidazol-2-yl)phosphin **13** (htimp), Tris(4,5-dimethylimidazol-2-yl)phosphin **14** (tdmimp), Tris(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)phosphin **15** (ttmimp) erfolgreich adaptieren. Die entsprechenden *N*-alkylierten Verbindungen fallen direkt an, während die entsprechenden *NH*-Verbindungen im Laufe einer wässrigen Aufarbeitung von der Orthoester- bzw. TMS-Schutzgruppe befreit werden müssen, wobei mit der Orthoester-Schutzgruppe deutlich höhere Ausbeuten erreicht werden. Bislang ist ungeklärt warum die Umsetzung nicht und/oder unselektiv erfolgt, wenn Reaktand A zu Reaktand B gegeben wird, jedoch hervorragende Ausbeuten und Selektivitäten zeigt, wenn Reaktand B zu Reaktand A gegeben wird (vgl. Schema 15).

Da im Rahmen der Kooperation mit der *Fa.* HENKEL vorgesehen war, die aus den Arbeiten resultierenden Patentanmeldungen<sup>[165, 166, 167]</sup> im Inhalt auf Anwendungen im Hinblick auf die Bleichkatalyse für mehrere Übergangsmetalle möglichst umfassend zu gestalten, bestand Interesse daran, die erwähnten Ligandstrukturen nicht nur auf Tris(imidazol-2-yl)phosphine zu beschränken. Die Ausdehnung der Patentansprüche auf verwandte Azaaromat-Ligandstrukturen ergab somit die Notwendigkeit, mindestens ein Beispiel für einen Trisazaaromatphosphin-Liganden im Zusammenhang mit Mangan erarbeiten zu müssen. Als geeignete Grundstruktur erschien Tris-(2-pyridyl)phosphin **16** (tpyp) den Anforderungen zu genügen.

Überraschenderweise führte die zur Verfügung stehende Literaturvorschrift zur Synthese von Tris-(2-pyridyl)phosphin **16** nur zu Spuren des Produktes (Schema 16, Oben).<sup>[90]</sup> Diese erfolgt dabei nahezu analog der Tris(imidazol-2-yl)phosphin-Synthese durch Generierung eines C2-Nukleophils am Pyridinring und anschließende Umsetzung mit einem geeigneten Phosphorelektrophil. Da im Gegensatz zu Imidazolen im Pyridinring keines der Protonen ausreichend acide ist um direkt abstrahiert zu werden, wird in diesem Falle vom entsprechenden 2-Brompyridin ausgegangen und ein Brom-Lithium-Austausch mit *n*BuLi bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Das resultierende 2-Lithiopyridin wird dann mit  $\text{PCl}_3/\text{PBr}_3$  umgesetzt. Auffällig ist, dass sowohl der Brom-Lithium-Austausch als auch die Umsetzung mit dem Phosphorelektrophil bei sehr tiefen Temperaturen ( $-90\text{ }^\circ\text{C}$ ) unter sehr langen Reaktionszeiten erfolgen sollen, was an die Probleme der Tris(imidazol-2-yl)phosphin-Synthesen erinnert. Im Verlauf mehrerer Experimente ergab sich, dass hier insbesondere Reaktionstemperaturen oberhalb  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  lediglich zu undefinierten Substanzgemischen führen und Temperaturen zwischen  $-90$  und  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  zwingend erforderlich sind, und speziell beim Zutropfen des Elektrophils optimalerweise eher darunter liegen sollten. Bei mehrfacher Durchführung bei strikter Einhaltung der vorgegebenen Reaktionszeiten, Temperaturen und Mengen der Literaturvorschrift wird die Zielverbindung zwar erhalten, jedoch liegen die

Ausbeuten mit ca. 5-10 % weit unterhalb der angegebenen 60 % der Literaturvorgabe. Bei Verkleinerung der Ansatzgröße bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen steigen die Ausbeuten leicht an, was aber in Anbetracht des Gesamtaufwandes inklusive Aufarbeitung und der damit fehlenden upscaling-Möglichkeit keine Perspektive für eine Ligandsynthese in ausreichender Menge bietet. Es ist bekannt, dass das intermediär vorliegende 2-Lithiopyridin unter den gewählten Bedingungen als relativ stabile Verbindung betrachtet werden kann. Es kann auch bei deutlich höheren Temperaturen erzeugt und eingesetzt werden, wobei lediglich mit sinkender Temperatur naturgemäß die benötigte Zeit für den vollständigen Brom-Lithium-Austausch zunimmt.<sup>[168]</sup> Der kritische Reaktionsschritt ist somit auch hier in den Bedingungen zu vermuten unter welchen die Zugabe des Elektrophils erfolgt. Während laut Literatur eine Zugabegeschwindigkeit an  $\text{PCl}_3$  von ca. 30 mmol/h scheinbar ausreichend langsam ist konnten befriedigende Ausbeuten bei großen Ansätzen (100 mmol-Maßstab) nur erreicht werden, wenn diese bei maximal ca. 5 mmol/h liegt (Schema 16, Unten). Obwohl die Reaktionsbedingungen nur recht geringfügige Änderungen erfahren haben, konnten die Ausbeuten reproduzierbar um mindestens ein Fünffaches gesteigert werden. Entsprechende Versuche eine inverse Reaktionsführung wie bei der Tris(imidazol-2-yl)phosphin-Synthese zu realisieren scheiterten bei den einzuhaltenden Temperaturen und möglichst geringen Zugabegeschwindigkeiten an apparativen Beschränkungen. Es wäre durchaus denkbar eine Optimierung durch stopped-flow-Verfahren in entsprechender Verdünnung bewirken zu können, jedoch besteht im Labormaßstab auch dort das Problem der technischen Realisierbarkeit.

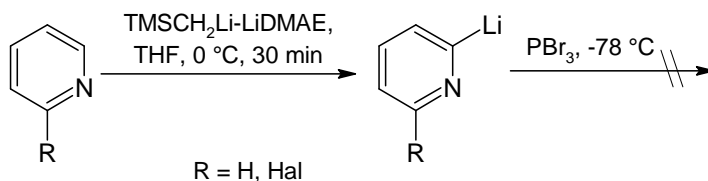


**Schema 16:** Synthese von Tris(2-pyridyl)phosphin **16**; Nach *KURTEV et al.* (Oben)<sup>[90]</sup>, modifizierter und funktionierender Weg (Unten).

In Anbetracht dessen, dass die direkte Lithiierung mittels Brom-Lithium-Austausch wie oben erwähnt zunächst große Probleme bereitete, wurden zeitgleich auch diverse alternative Zugangswege zu Tris(2-pyridyl)phosphin **16** gesucht. Dabei wurden zwei Hauptsyntheserouten ins Auge gefasst.

Einerseits wurde versucht, durch Reaktionen eines Kohlenstoffnukleophils mit einem Phosphorelektrophil Tris(2-pyridyl)phosphin **16** zu generieren, während im zweiten Syntheseweg ein Kohlenstoffelektrophil mit einem Phosphornukleophil zur Reaktion gebracht werden sollte. Um einen effektiveren Syntheseweg zu finden wurden dazu verschiedene Reaktionen durchgeführt die auf einer der beiden Varianten basieren.

Als Möglichkeit zur Erzeugung des Kohlenstoffnukleophils bietet sich neben dem Brom-Lithium-Austausch auch die direkte Deprotonierung und Lithiierung an. Dabei ist die selektive C2-Lithiierung an Pyridinderivaten bekanntermaßen ein nicht trivialer Prozess, da die eingesetzte Base sowohl ausreichend basisch sein muss um ein alpha-Proton zu abstrahieren, jedoch nicht nukleophil sein darf um Nebenreaktionen durch Additionsreaktionen an der elektrophilen C2-Position des Pyridins zu unterbinden. Bereits um die Jahrtausendwende wurde dazu von GROS *et al.* erfolgreich  $n\text{BuLi-LiDMAE}$  (DMAE = *N,N*-Dimethylaminoethanol **17**<sup>[169]</sup>) als Reagenz eingesetzt welches in unpolaren Solventien als Assoziat von  $n\text{BuLi}$  mit  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OLi}$  vorliegt.<sup>[170]</sup> Als Weiterentwicklung wurden von DOUDOUH *et al.* die eingesetzten Lithiumalkyle variiert und in Folge ein neues superbasisches, nicht-nukleophiles Reagenz zur C2-Lithiierung von Halogenpyridinen beschrieben.<sup>[171]</sup> Erzeugt wird dieses durch Kombination von drei Äquivalenten  $\text{TMSCH}_2\text{Li}$  mit DMAE **17** in Hexan, wobei das entstehende  $\text{TMSCH}_2\text{Li-LiDMAE}$  hocheffizient auch bei empfindlichen Chloro- und Fluoropyridinen sein soll. Die Metallierung findet dabei chemo- und regioselektiv bereits bei 0 °C statt. Eine nukleophile Addition oder eine Zersetzung des Substrates, welche üblicherweise durch andere Lithiierungsreagenzien auch bei niedrigeren Temperaturen erfolgt, wird dabei nicht beobachtet. In Bezug auf die Synthese von Tris(2-pyridyl)phosphin **16** konnte diese gute Selektivität nicht bestätigt werden (Schema 17). In den durchgeführten Umsetzungen mit sowohl Pyridin als auch *o*-Brompyridin konnte nach Abfangen mit  $\text{PBr}_3$  kein Produkt gewonnen werden. Es kann vermutet werden, dass bereits die Lithiierungsreaktion nicht erfolgt ist, da in den organischen Reaktionsrückständen NMR-spektroskopisch keinerlei Signale für phosphorhaltige Verbindungen erkennbar waren.

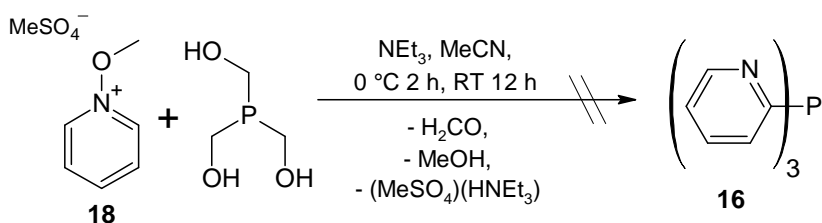


**Schema 17:** Lithiierung von Pyridinen mit  $\text{TMSCH}_2\text{Li-LiDMAE}$ <sup>[169-171]</sup> und Umsetzung mit  $\text{PBr}_3$ .

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass die Verwendung anderer Lithierungsreagenzien wie Phenyllithium zu keiner nachweislichen Verbesserung führte. Auch die Verwendung einer Lithiumlegierung mit 2 % Natriumanteil (vgl. 4.2.1) resultiert weder in einem Brom-Lithium-Austausch an *o*-Halogenpyridinen noch in der Deprotonierung an Pyridinderivaten.

Die Generierung eines Kohlenstoffnukleophils sollte auch durch Ummetallierung einer geeigneten Grignard-Verbindung auf Brompyridin möglich sein.<sup>[172]</sup> Dazu wurde in Diethylether Isopropylmagnesiumchlorid mit Brompyridin umgesetzt, wodurch das entsprechende 2-Pyridinmagnesiumchlorid als nahezu farbloser Feststoff gewonnen werden konnte. Eine Suspension von 2-Pyridinmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran unter Zusatz von  $\text{PBr}_3$  zeigte jedoch in NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle auch nach mehreren Tagen keinen Umsatz. Isopropylmagnesiumchlorid kann dabei auch durch Phenylmagnesiumbromid ersetzt werden, wodurch entsprechend 2-Pyridinmagnesiumbromid erhalten wird, jedoch lies sich dieses auch nicht selektiv mit  $\text{PBr}_3$  umsetzen.

Als Möglichkeit für die Reaktion eines Kohlenstoffelektrophils mit einem Phosphornukleophil wurde Methoxypyridiniummethylsulfat **18** mit Phosphintriyltrimethanol<sup>[173]</sup> umgesetzt. Das eingesetzte Phosphintriyltrimethanol ist ein Addukt von Formaldehyd an  $\text{PH}_3$  und dient dabei als  $\text{PH}_3$ -Synthon. Diese Reaktion folgte keiner Literaturvorschrift, sondern wurde in Anlehnung an im Arbeitskreis gemachte Erfahrungen mit Quinolinderivaten durchgeführt.<sup>[vgl. 147]</sup> Die Methoxygruppe am Stickstoff des Pyridinringes fungiert dabei als Abgangsgruppe, da aus ihr Methanol entsteht. Außerdem werden drei Äquivalente Formaldehyd gebildet, was eine weitere Triebkraft für diese Reaktion sein sollte. Eine potentielle Problemquelle ergibt sich aus dem noch hochreaktiven Methylsulfat-Anion des Methoxypyridiniummethylsulfates **18**, da daraus während der Reaktion voraussichtlich Methylhydrogensulfat gebildet wird. Dies muss daher durch Zusatz einer Hilfsbase wie Triethylamin abgefangen werden (Schema 18).

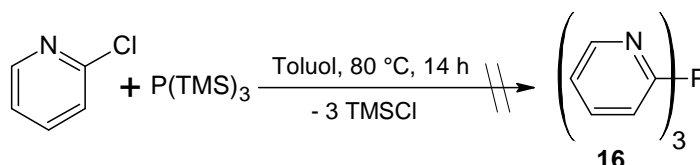


**Schema 18:** Umsetzung von Methoxypyridiniummethylsulfat **18** mit Phosphintriyltrimethanol.

Als weiterer Weg wurde die Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)-phosphin ( $\text{P}(\text{TMS})_3$ ) mit *o*-Chlorpyridin gewählt (Schema 19). Auch hier wird also ein Kohlenstoffelektrophil mit einem Phosphornukleophil zur Reaktion gebracht. Als zusätzliche Triebkraft sollte die Bildung von drei Äquivalenten Trimethylchlorsilan ( $\text{TMSCl}$ ) wirken.

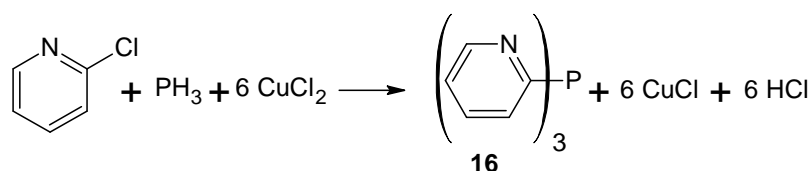
## Diskussion der Ergebnisse - Tris(imidazol-2-yl)phosphine

Diese Reaktion wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt, wobei jedoch die Signalsätze der Edukte auch nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur keine relevante Veränderung erfuhren. Auch die sequenzielle Erwärmung des Reaktionsgemisches resultierte in keinem Produkt. Inwiefern dies auf große Ansätze übertragbar ist und wie die Reaktionsbedingungen optimiert werden können verbleibt bislang ungeklärt.



**Schema 19:** Umsetzung von  $\text{P}(\text{TMS})_3$  mit 2-Chlorpyridin.

Des Weiteren ließ die Verfügbarkeit von Phosphintriyltrimethanol als  $\text{PH}_3$ -Synthon eine von DORFMAN und LEVINA beschriebene Reaktion reizvoll erscheinen. In dieser wird Tris(2-pyridyl)phosphin in nahezu quantitativer Ausbeute durch eine oxidative C-Phosphorylierung von Pyridin durch  $\text{PH}_3$  erhalten.<sup>[174]</sup> Lösungen von Kupfer(II)-Salzen in überschüssigem Pyridin sollen dabei bereits bei moderaten Bedingungen  $\text{PH}_3$  vollständig auch aus verdünnten Gasgemischen absorbieren (Schema 20). Bislang konnte dies jedoch nicht erfolgreich auf die Verwendung von Phosphintriyltrimethanol übertragen werden. Die sich stetig intensivierende Grünfärbung des Reaktionsgemisches deutet zwar auf die erwartete Anreicherung von Cu(I)-Verbindungen in Pyridin hin, jedoch konnte im Anschluss kein Produkt isoliert werden.



**Schema 20:** Kupfervermittelte oxidative C-Phosphorylierung von Pyridin durch  $\text{PH}_3$ .<sup>[174]</sup>



### 4.1.3 Mangan-Komplexsynthesen

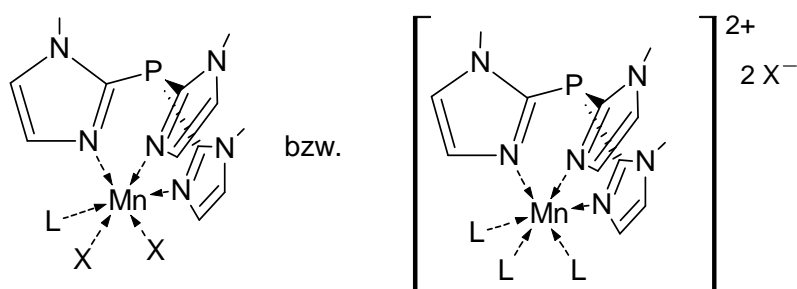
Wie bereits erwähnt, werden in der Literatur diverse Komplexverbindungen mit Imidazol-Ligandstrukturen mit überwiegend späten Übergangsmetallen der Gruppen 8-12 in ihrer Eignung als Enzym-Modellverbindungen beschrieben (Kap. 3.4.1). Interessant sind dabei primär Beispiele mit tridentaten Ligandstrukturen, insbesondere diejenigen mit einer  $C_{sp}^3$ -Brückenfunktion und einer P-Brückenfunktion. Die meisten der dort beschriebenen Umsetzungen des jeweiligen Liganden mit einem Übergangsmetallsalz erfolgen bevorzugt in relativ polaren Solventien wie Methanol oder Acetonitril, wobei aber auch Ethanol, Wasser oder sogar Dichlormethan verwendet werden. Als Quelle für das zu koordinierende Metallkation werden dort die entsprechenden Metallsalze bevorzugt als Perchlorate, Triflate oder Acetate, sowie vereinzelt auch als Chloride oder Nitrate eingesetzt. Die Verwendung von Perchloraten ist als nicht besonders empfehlenswert anzusehen, da diese gerade mit oxidierbaren Substanzen meist sehr instabile, sogar hochexplosive Verbindungen bilden. Neben schlechten Erfahrungen innerhalb des Arbeitskreises mit Perchlorat-Verbindungen, wird auch für Tris(imidazol-2-yl)phosphine explizit vor deren Verwendung gewarnt.<sup>[72a]</sup>

Als Präkursor bieten sich damit zunächst Mn(II)-Salze an, da diese in nahezu unbegrenzter Menge als kostengünstige Edukte mit praktisch allen denkbaren Anionen verfügbar sind, während die Auswahl an entsprechenden Mn(III)- oder Mn(IV)-Verbindungen stark begrenzt ist. Bekanntermaßen ist der Ausgangspunkt höhervalenter Mn-Spezies üblicherweise eine Mn(II)-Spezies aus der durch anschließende Oxidationsprozesse die Synthese der Mn(III)- bzw. Mn(IV)-Komplexverbindungen erfolgt.<sup>[14]</sup> Zudem kann davon ausgegangen werden, dass spätestens unter Waschbedingungen ( $H_2O_2$ ) auch eingesetzte Mn(II)-Verbindungen zu höhervalenten Spezies oxidiert werden. Das große Handicap in der Mangan(II)-Chemie stellt dabei die eingeschränkte Verfügbarkeit einfacher Analysemethoden dar, da insbesondere Kernresonanzspektren aufgrund des stark ausgeprägten paramagnetischen Charakters von Mn(II)-high-spin-Atomen kaum Informationen liefern.

Aus der Chemie der späten Übergangsmetalle werden unabhängig vom Präkursor stets Komplexverbindungen erhalten bei denen jeweils ein TIMP-Ligand ein Metallkation facial koordiniert. Die verbleibenden drei Koordinationsstellen werden meist von Lösungsmittel oder den Anionen des Salzes belegt. Speziell Acetate neigen oft dazu als verbrückende Liganden mehrkernige Komplexe zu bilden.<sup>[72]</sup>

Die aus Umsetzungen mit Perchloraten erhaltenen Komplexe werden häufig Anionenaustauschreaktionen unterworfen, in denen bevorzugt extrem schwach koordinierende Anionen wie Tetrafluoroborat oder Hexafluorophosphat eingeführt werden.

Basierend auf diesen Informationen war zu Beginn dieser Arbeit zu vermuten, dass analog zu den späten Übergangsmetallen Umsetzungen mit  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  mit Tris(imidazol-2-yl)phosphinen zunächst zu einfach überkappten Mangankomplexen führen (Abbildung 34), da sowohl Acetate als auch Chloride noch relativ stark koordinierende Anionen sind. Um auf spätere Anionenaustauschreaktionen verzichten zu können wurde des Weiteren  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  synthetisiert und eingesetzt.

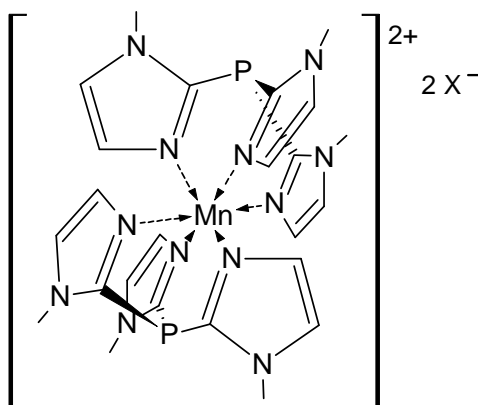


**Abbildung 34:** Schematische Darstellung der erwarteten Komplexe am Beispiel des Tris(*N*-methylimidazol-2-yl)phosphin-Liganden **11**. X = Cl, OAc, BF<sub>4</sub>.

Es wurden üblicherweise jeweils zwischen 0.2 und 0.5 mmol Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin **11** (timp) mit einem Äquivalent  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in zuvor entgast und destillierten Lösungsmitteln umgesetzt. Dazu wurden die entsprechenden Mengen möglichst exakt zusammen in einen Schlenkkolben eingewogen und mit 10 ml Ethanol, Methanol, Acetonitril oder Dichlormethan als Lösungsmittel versetzt. Die resultierenden Lösungen oder Suspensionen wurden anschließend ca. eine Stunde gerührt und kurz zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen konnten durch Zugabe von Diethylether oder Pentan leicht gelbe Feststoffe abgeschieden werden, die in Methanol löslich waren und mit Diethylether wieder ausgefällt werden konnten.

Analog dazu wurde mit Tris(1-methylbenzimidazol-2-yl)phosphin **12** (tbimp) verfahren, wobei dort auch  $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  als Präkursor eingesetzt wurde. Zu Vergleichszwecken wurden alle Reaktionen ein zweites Mal durchgeführt, jedoch die Reaktionsgemische eine zusätzliche Stunde am Rückfluss gehalten. Überraschenderweise resultierte aus keiner der durchgeführten Umsetzungen die zunächst erwartete Komplexverbindung. Unterschiede ergaben sich in den ESI-Massenspektren der isolierten Reaktionsprodukte lediglich in der Menge zu beobachtender Signale für Nebenprodukte bzw. Verunreinigungen, die bei Verwendung von  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  deutlich ausgeprägter waren. Besonderes Interesse erregte die Beobachtung,

dass aus allen Reaktionen mit *timp* jeweils identische bzw. auffallend ähnliche Signalmuster für jeweils ein Hauptprodukt zu erkennen waren. Eine weitere Auffälligkeit lieferten die ermittelten Ausbeuten, da diese ausschließlich bei maximal ca. 50 % lagen. Eine entsprechende Beobachtung ergab sich auch aus den Reaktionen mit **12**, wobei aus den Umsetzungen mit  $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  keine einheitlichen Produkte isoliert werden konnten. Die genaue Betrachtung der Signalsätze führte im Folgenden zu der Erkenntnis, dass aus den Umsetzungen die jeweils von zwei Tris(imidazol-2-yl)phosphinen doppelt überkappten Komplexverbindungen entstanden waren (Abbildung 35). Die bevorzugte Entstehung dieser Sandwich-Komplexe mit sterisch wenig anspruchsvollen TIMP-Liganden wurde durch wenige parallel zu dieser Arbeit veröffentlichte Beispiele bestätigt.<sup>[81]</sup>



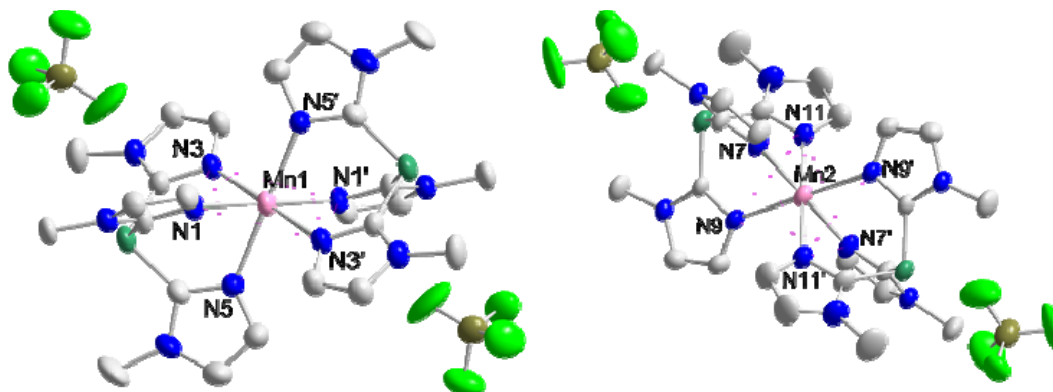
**Abbildung 35:** Mit  $\text{Mn(II)}$  erhaltene Komplexverbindungen; schematische Darstellung am Beispiel des Liganden **11**.  $\text{X} = \text{z. B.: BF}_4$ .

Die Identität der Verbindungen konnte im Anschluss durch ESI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Röntgenstrukturbestimmung eindeutig bestätigt werden. Unter optimalen Bedingungen werden die Komplexe aus der Umsetzung von je zwei Äquivalenten des jeweiligen Liganden mit  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  nahezu quantitativ erhalten.

#### 4.1.3.1 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ **40**

Einkristalle von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  **40** werden direkt aus dem ethanolischen Reaktionsgemisch in Form farbloser Prismen erhalten. Dazu werden durch vorsichtige Zugabe von Wasser in der Siedehitze zunächst ungelöste Reste vollständig in Lösung gebracht und die Reaktionslösung dann möglichst langsam auf RT abgekühlt.

Nach Entnahme der Kristalle für die Röntgenstrukturbestimmung kann das Produkt durch Abkühlen auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  als farbloses feinkristallines Pulver abgeschieden werden. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 36 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel finden sich in Tabelle 1.

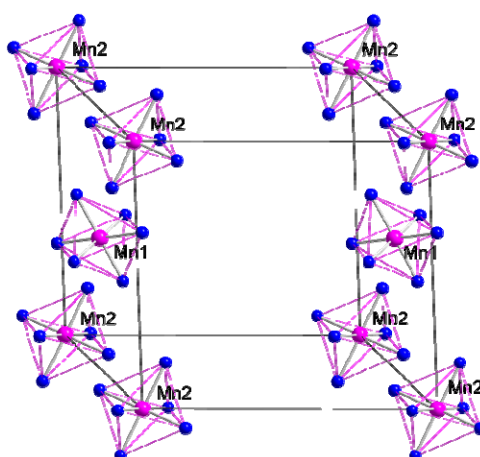


**Abbildung 36:** Kristallstruktur von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  **40**. Die Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 33 %. Fehlordenungen der  $\text{BF}_4$ -Einheiten, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden zwecks Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2$  **40**.

d/Å		$\alpha/^{\circ}$	
Mn1-N1	2.246(2)	N1-Mn1-N3	87.2(9)
Mn1-N3	2.199(2)	N1-Mn1-N5	84.2(9)
Mn1-N5	2.265(2)	N3-Mn1-N5	84.4(9)
		N1-Mn1-N1'	180.0
Mn2-N7	2.205(2)	N7-Mn2-N9	87.5(8)
Mn2-N9	2.232(2)	N7-Mn2-N11	84.7(8)
Mn2-N11	2.265(2)	N9-Mn2-N11	84.7(8)
		N7-Mn2-N7'	180.0

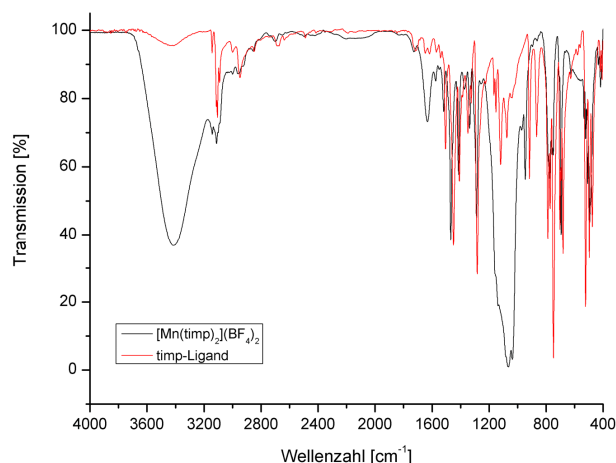
Die Verbindung **40** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Es befinden sich zwei unabhängige Moleküle mit kristallographischer Inversions-Symmetrie in der Elementarzelle ( $Z = 2$ ), dazu vier Moleküle Wasser welche der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind (Abbildung 37). Das Koordinationspolyeder ist ein nahezu ideales Oktaeder, wie an den Bindungswinkeln deutlich erkennbar ist. Das Metall wird jeweils facial durch das  $\text{N}_3$ -Donorset zweier Liganden koordiniert. Die Mn-N-Bindungslängen liegen mit durchschnittlich  $2.236\text{ Å}$  ziemlich genau in der für Imidazole bzw. *N*-Alkylimidazole erwarteten Größenordnung.<sup>[81]</sup>



**Abbildung 37:** Elementarzelle von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  **40**.  
Zur Übersichtlichkeit beschränkt auf Koordinationspolyeder.

Die ESI-Massenspektren zeigen die für diese Verbindungen charakteristischen Signale für die Fragmente  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2](\text{X})^+$  und  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$  ( $\text{L}$  = Ligand,  $\text{X}$  = Anion). Wohl aufgrund des salzartigen Charakters dieser Verbindungen und der damit sehr niedrigen Flüchtigkeit wird unter den Messbedingungen von EI- oder MALDI-Massenspektroskopie kein Moleküllionen-Signal erhalten und generell nur unselektive Fragmentierung beobachtet.

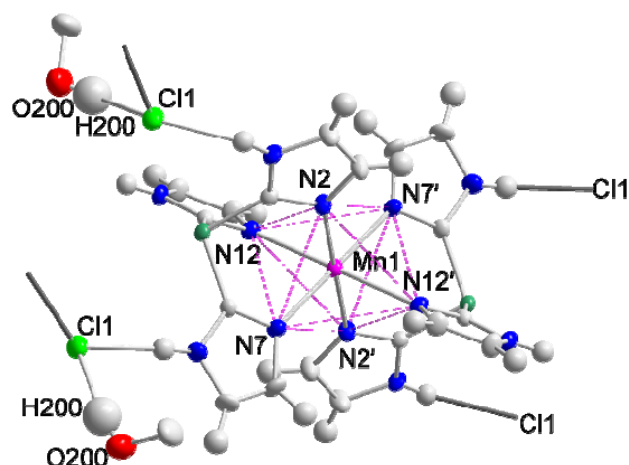
Das Ligand-IR-Spektrum (Abbildung 38) entspricht weitestgehend dem des Komplexes und es werden nur relativ wenige auffällige Veränderungen beobachtet. Zunächst bestätigt eine sehr breite starke Bande  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  die Anwesenheit freier OH-Gruppen (Alkohol, Wasser) im Komplex, welches im Liganden nicht vorhanden ist. Weiterhin auffällig ist insbesondere die sehr starke breite Bande bei  $1065 \text{ cm}^{-1}$  im Komplex, die auf die Anwesenheit der  $\text{BF}_4$ -Gruppen zurückzuführen ist. Generell sind alle dem Komplex und dem Liganden gemeinsamen Banden im Komplex leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben.



**Abbildung 38:** IR-Spektren des timp-Liganden und des Komplexes  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  **40**.

#### 4.1.3.2 $[Mn^{II}(htimp)_2]Cl_2 \cdot 4 MeOH$ **41**

Versuche mit dem unsubstituierten Tris(imidazol-2-yl)phosphin **13** mit intakter NH-Funktion Mangan zu komplexieren um zu entsprechenden Komplexverbindungen zu gelangen wurden zunächst unter Verwendung von  $Mn^{II}(BF_4)_2 \cdot 6 H_2O$  als Präkursor durchgeführt. Reaktionen in Alkoholen resultierten in Suspensionen, welche durch Zugabe von Wasser nicht in Lösungen überführt werden konnten. In Acetonitril/Wasser-Gemischen bildeten sich hingegen klare Lösungen. Aus diesen fielen beim Abkühlen ( $RT \rightarrow -30\text{ }^\circ C$ ) keine oder nur sehr geringe Mengen an pulverförmigen Feststoff aus. Aus den Reaktionslösungen aufgenommene ESI-Massenspektren zeigten überwiegend zu erwartende Komplexfragmente an, jedoch auch stark ausgeprägte Signalsätze die nicht zuzuordnen waren. Aus diesen Umsetzungen konnten keine Reinstoffe isoliert werden. Die Variation der Manganquelle hin zum stärker koordinierenden und auch evtl. verbrückenden Acetatanion führte in Wasser/Acetonitril zu undefinierbaren Gemischen in Suspension, die augenscheinlich aus nur teilweise gelösten Edukten/Produkten bestanden. Da auch massenspektroskopisch keine eindeutigen Aussagen möglich waren, wurde auf eine weitere Aufreinigung verzichtet. Für Mangan(II)carbonat oder Mangan(II)sulfat konnte keinerlei Reaktion beobachtet werden, was sich wohl auf der schlechten Löslichkeit der Mangansalze begründet. Die Reaktionsgemisch-Suspensionen wurden in der Regel heiß filtriert um gesättigte Lösungen zu gewinnen. Generell verliefen alle Versuche, durch Eindiffusion von Diethylether oder THF (Gasphase und/oder Überschichtung) in diese Lösungen kristalline Feststoffe zu erhalten, stets erfolglos. Dieses gilt auch für aus den Rückständen in DMSO bereitete Lösungen. Überraschenderweise lieferte die Umsetzung von  $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$  mit dem Liganden in einem Acetonitril-Methanol-Gemisch (3:1) nach Abkühlen auf  $-30\text{ }^\circ C$  in nahezu quantitativer Ausbeute einen feinkristallinen Feststoff. Durch Überschichten mit Diethylether konnten aus der Mutterlauge geringe Mengen geeigneter Einkristalle für eine Röntgenstrukturbestimmung gewonnen werden. Aufgrund der vom Trocknungsgrad stark abhängigen Ergebnisse der Elementaranalyse kann auf eingelagertes Lösungsmittel geschlossen werden. In Verbindung mit den vorliegenden Strukturdaten ergibt sich, dass die Verbindung der empirischen Formel  $[Mn^{II}(htimp)_2]Cl_2 \cdot 4 MeOH$  **41** entspricht. Die Kristallstruktur der isolierten Kristallite ist in Abbildung 39 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und entsprechende Bindungswinkel finden sich in Tabelle 2. Die Verbindung **41** kristallisiert in Form farbloser Nadeln in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$ , und besitzt eine kristallographische Inversionssymmetrie mit Mn1 als Inversionszentrum.

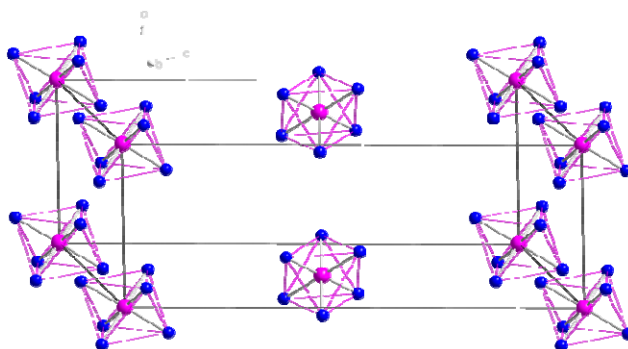


**Abbildung 39:** Kristallstruktur von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{htimp})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{ MeOH}$  **41**. Die Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 33 %. C-H-Wasserstoffatome und freie Lösungsmittelmoleküle wurden zwecks Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{htimp})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{ MeOH}$  **41**.

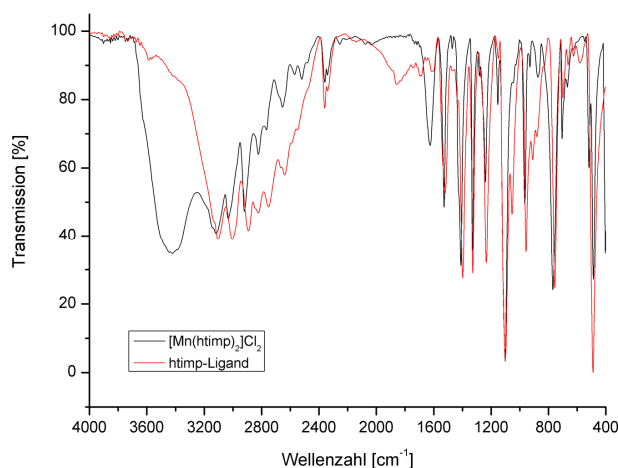
d/Å		$\alpha/^\circ$	
Mn1-N2	2.245(2)	N7-Mn1-N2	85.8(8)
Mn1-N7	2.239(2)	N2-Mn1-N12	85.8(8)
Mn1-N12	2.265(2)	N7-Mn1-N12	85.3(8)
		N2-Mn-N2	180.0(1)

Es befinden sich zwei Komplexmoleküle in der Elementarzelle ( $Z = 2$ ), dazu acht Moleküle Methanol, welche der Übersichtlichkeit halber in der Abbildung nicht dargestellt sind (Abbildung 40). Das Koordinationspolyeder bildet ein nahezu ideales Oktaeder aus sechs Stickstoffatomen je zweier Ligandmoleküle. Von den enthaltenen vier Molekülen Methanol pro Komplexeinheit sind jeweils zwei als Lösungsmittel eingelagert und zwei bilden zusammen mit den verbrückenden Chloridanionen ein dreidimensionales Netzwerk (vgl. Abbildung 39).



**Abbildung 40:** Elementarzelle von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{htimp})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{ MeOH}$  **41**. Zur Übersichtlichkeit beschränkt auf Koordinationspolyeder.

Die ESI-Massenspektren zeigen die für diese Verbindungen charakteristischen Signale für die Fragmente  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2](\text{X})^+$  und  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$  (L = Ligand, X = Anion) und keine charakteristischen Signale in EI- oder MALDI-Massenspektren. Das Ligand-IR-Spektrum entspricht weitestgehend dem des Komplexes. Eine sehr breite Bande bei  $\sim 3421 \text{ cm}^{-1}$  deutet auf die Anwesenheit freier OH-Gruppen (Alkohol) im Komplex hin, welches im Liganden nicht vorhanden ist.

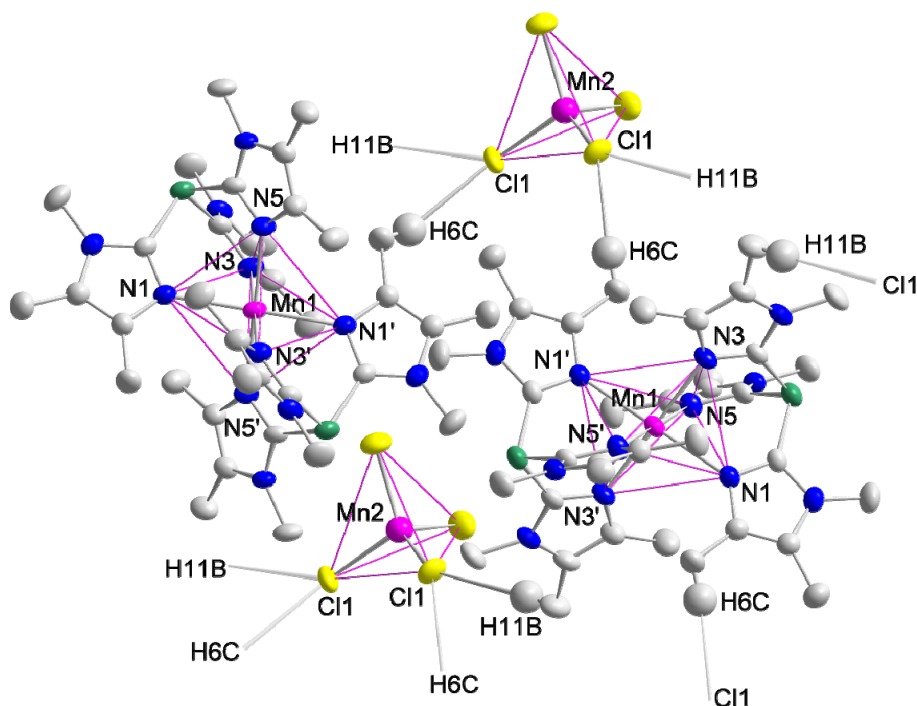


**Abbildung 41:** IR-Spektren des htmp-Liganden und des Komplexes  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{htimp})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{ MeOH}$  **41**.

#### 4.1.3.3 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{MnCl}_4) \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ **42**

Aus Umsetzungen von Tris(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)phosphin **15** mit sowohl  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  als auch  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  konnten die entsprechenden Koordinationsverbindungen erhalten werden. Aus der Reaktion mit  $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  in einem siedenden Ethanol-Wasser-Gemisch und in der üblichen 2:1 Stöchiometrie resultiert ein farbloser Feststoff in, zunächst unverständlicherweise, nur etwa 50 % Ausbeute. Im ESI-Massenspektrum konnte eindeutig das erwartete Fragment für  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2]^{2+}$  identifiziert werden. Durch langsames Abkühlen des Gemisches wird eine kleine Menge des Komplexes in Form farbloser, für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter einkristalliner, Plättchen erhalten. Eine Erklärung für die niedrige Ausbeute liefert die Röntgenstrukturbestimmung. Aus dieser geht hervor, dass die Hälfte des eingesetzten Mangans vom Liganden komplexiert wird, während die andere Hälfte in Form des Tetrachloromanganat-Anions als Gegenion vorliegt. Versuche bestätigen, dass sich bei einer Reaktionsführung in 1:1 Stöchiometrie die Verbindung **42** nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  abscheidet und nach Filtration und Trocknung quantitativ als farbloses Pulver erhalten wird. Die Kristallstruktur der isolierten Kristallite ist in Abbildung 42 ersichtlich. Ausgewählte Bindungslängen und entsprechende Bindungswinkel finden sich in Tabelle 3. In Verbindung mit den vorliegenden Strukturdaten ergibt sich, dass die Verbindung der empirischen Formel  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{MnCl}_4) \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  **42** entspricht.



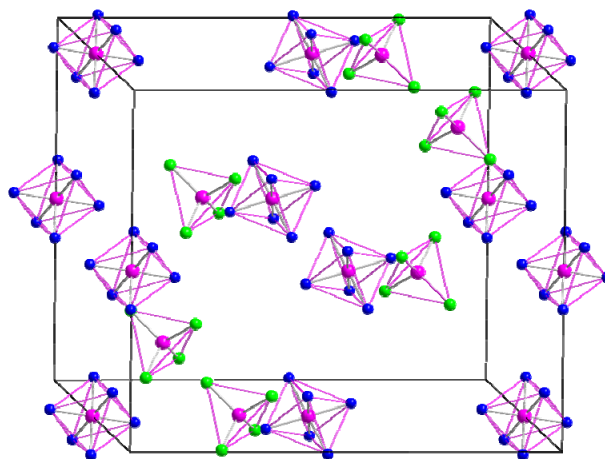


**Abbildung 42:** Kristallstruktur von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{MnCl}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  **42**. Die Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden zwecks Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 3:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{MnCl}_4)$  **42**.

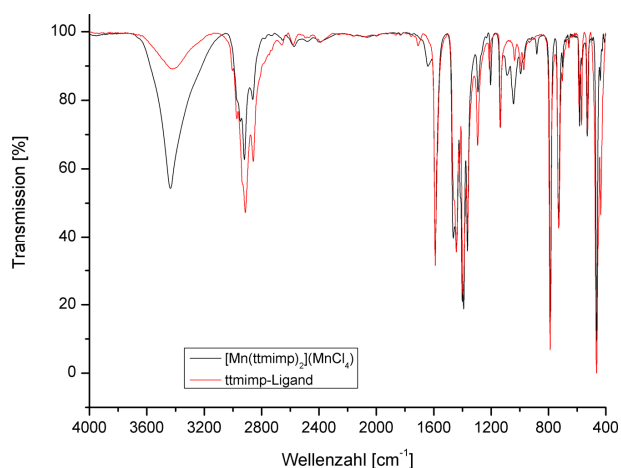
d/Å		$\alpha/^\circ$	
Mn1-N1	2.278(4)	N1-Mn1-N3	84.5(1)
Mn1-N3	2.262(3)	N1-Mn1-N5	85.9(1)
Mn1-N5	2.265(3)	N3-Mn1-N5	84.4(1)
Mn2-Cl1	2.389(1)	N1-Mn-N1'	180.0(2)
Mn2-Cl2	2.357(1)	Cl1-Mn2-Cl1	112.0(8)
Cl1-H6C	2.816(1)	Cl2-Mn2-Cl2	111.5(8)
Cl1-H11B	2.779(1)		

Die Verbindung **42** kristallisiert in Form farbloser Plättchen in der monoklinen Raumgruppe  $C 2/c$ . Es befinden sich vier Komplexmoleküle in der Elementarzelle ( $Z = 4$ ), sowie 24 Moleküle Wasser, welche der Übersichtlichkeit halber in der Abbildung nicht dargestellt sind (Abbildung 43). Die Komplexkationen zeigen kristallographische Inversionssymmetrie mit Mn1 als Inversionszentrum. Das Koordinationspolyeder um Mn1 ist ein nahezu ideales Oktaeder aus sechs Stickstoffatomen zweier Liganden, und um Mn2 ein nahezu perfektes Tetraeder aus vier Chloratomen.



**Abbildung 43:** Elementarzelle von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{MnCl}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  **42**. Zur Übersichtlichkeit beschränkt auf Koordinationspolyeder.

Die ESI-Massenspektren zeigen charakteristische Signale für das Fragment  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$  (L = Ligand, X = Anion). Unter den Messbedingungen von EI- oder MALDI-Massenspektroskopie wird kein Moleküllionen-Signal erhalten und generell nur unselektive Fragmentierung beobachtet. Das Ligand-IR-Spektrum entspricht auch hier weitestgehend dem des Komplexes. Eine breite und ungewöhnlich scharfe Bande bei  $3436 \text{ cm}^{-1}$  deutet auf die Anwesenheit freier OH-Gruppen (Alkohol, Wasser) im Komplex hin, welche im Liganden deutlich schwächer ausgeprägt ist. Auffällig ist die sehr stark ausgeprägte Doppel-Bande bei  $2913 \text{ cm}^{-1}$  und  $2858 \text{ cm}^{-1}$  für die  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{H}$ -Valenzschwingung der Methylgruppen im Komplex, welche im Vergleich zum Liganden leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben sind.



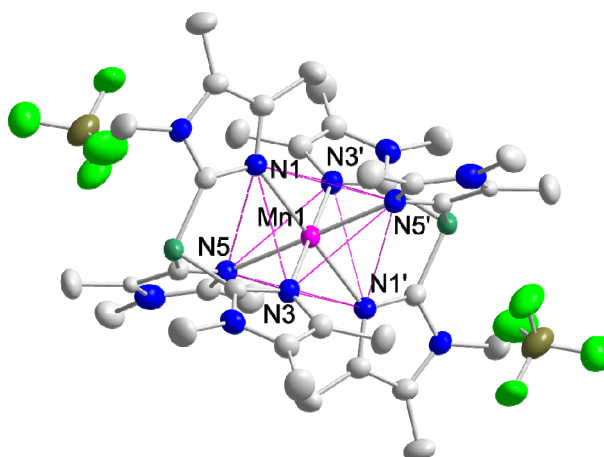
**Abbildung 44:** IR-Spektren des ttmimp-Liganden und des Komplexes  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{MnCl}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  **42**.

#### 4.1.3.4 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ **43**

Aus der Reaktion von Tris(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)phosphin **15** mit  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in einem siedenden Ethanol-Wasser-Gemisch wird in quantitativer Ausbeute die gewünschte Komplexverbindung erhalten. Durch langsames Abkühlen des Reaktionsgemisches fällt eine

kleine Menge des Komplexes in Form farbloser Prismen als geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturbestimmung an. Durch Abkühlen der Mutterlauge auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird der Komplex quantitativ abgeschieden und durch Filtration isoliert. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 45 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und entsprechende Bindungswinkel finden sich in Tabelle 4. Aus der Röntgenstrukturanalyse ergibt sich die Anwesenheit von  $1/3\text{ HCl}$  pro Komplexeinheit. Die Herkunft dieser Verunreinigung verbleibt bislang ungeklärt. Diese konnte weder durch mehrfache Aufreinigung der Edukte noch des Komplexes entfernt werden. In Verbindung mit den vorliegenden Strukturdaten ergibt sich, dass die Verbindung der empirischen Formel  $([\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$  **43** entspricht.

Aus alkoholischen Reaktionslösungen wurden aus entsprechenden Umsetzungen von Tris(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)phosphin **15** mit  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$  jeweils nur gelbliche Lösungen erhalten. Aus diesen gelang es durch wiederholtes Einengen und/oder Abkühlen auf  $-84\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht, die Komplexverbindung kristallin zu isolieren.

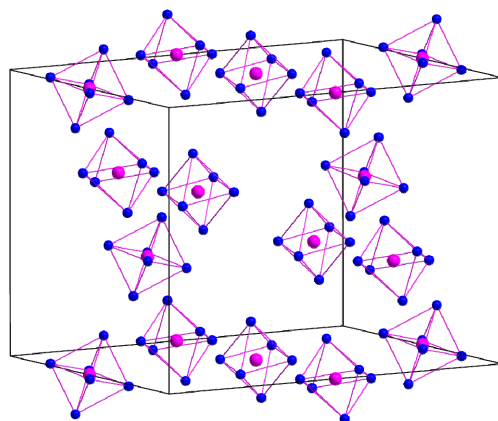


**Abbildung 45:** Kristallstruktur von  $([\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$  **43**. Die Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Fehlorderungen der  $\text{BF}_4$ -Einheiten, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden zwecks Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 4:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von  $([\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$  **43**.

d/Å		$\alpha/^{\circ}$	
Mn1-N1	2.304(2)	N1-Mn1-N3	85.5(7)
Mn1-N3	2.273(2)	N1-Mn1-N5	86.6(7)
Mn1-N5	2.261(2)	N3-Mn1-N5	84.3(7)
		N1-Mn1-N1'	180.0(1)

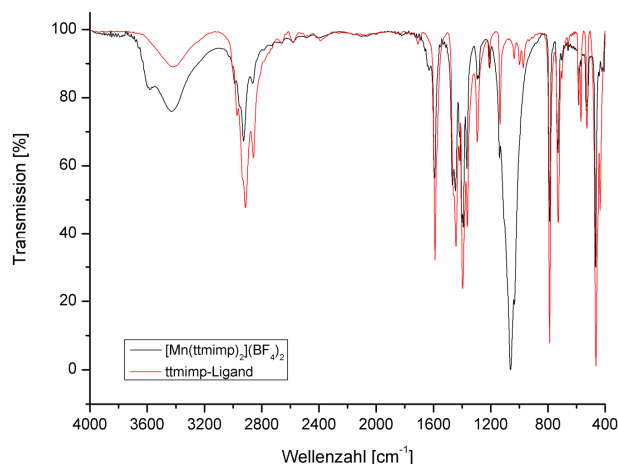
Die Verbindung **43** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $R\bar{3}$ . Es befinden sich neun kristallographisch inversionssymmetrische Komplexmoleküle mit MnI als Inversionszentrum in der Elementarzelle ( $Z = 9$ ), sowie 18 Moleküle Wasser und drei Moleküle HCl, welche der Übersichtlichkeit halber in der Abbildung nicht dargestellt sind (Abbildung 46). Das Koordinationspolyeder um Mangan ist ein nahezu ideales Oktaeder aus sechs Stickstoffatomen zweier jeweils facial koordinierter Ligandmoleküle.



**Abbildung 46:** Elementarzelle von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$  **43**. Zur Übersichtlichkeit beschränkt auf Koordinationspolyeder.

Die ESI-Massenspektren zeigen die für diese Verbindungen charakteristischen Signale für die Fragmente  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2](\text{X})^+$  und  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$  ( $\text{L} = \text{Ligand}$ ,  $\text{X} = \text{Anion}$ ). EI- oder MALDI-Massenspektroskopie liefern nur unselektive Fragmentierung und kein Molekülionen-Signal. Auch hier weisen die IR-Spektren vom Komplex und dem Liganden eine sehr starke Ähnlichkeit auf. Eine sehr breite Bande bei  $3432 \text{ cm}^{-1}$  bestätigt die Anwesenheit freier OH-Gruppen (Wasser) im Komplex. Eine nur im Komplex vorhandene Bande bei  $3582 \text{ cm}^{-1}$  ist auf enthaltene Wasserstoffbrückenbindungen

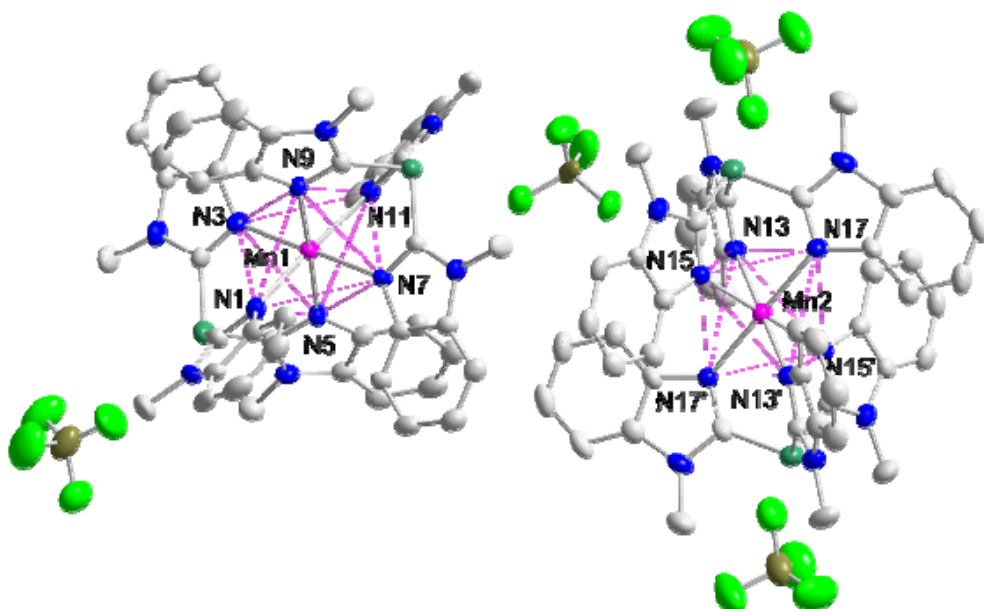
zurückzuführen. Bei  $2929 \text{ cm}^{-1}$  und  $2863 \text{ cm}^{-1}$  erscheint eine Doppel-Bande für die CH-Valenzschwingung der Methylgruppen im Komplex, welche im Vergleich zum Liganden leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Auffällig ist auch hier die sehr starke breite Bande bei  $1062 \text{ cm}^{-1}$  im Komplex, welche auf die Anwesenheit der  $\text{BF}_4$ -Gruppen zurückzuführen ist.



**Abbildung 47:** IR-Spektren des Liganden und des Komplexes  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$  **43**.

4.1.3.5  $[Mn^{II}(tbimp)_2](BF_4)_2 \cdot 6 EtOH \cdot 7 H_2O$  **44**,  $[Mn^{II}(tbimp)_2](BF_4)_2 \cdot 4 MeCN$  **45**

Aus der Umsetzung zweier Äquivalente Tris(1-methylbenzimidazol-2-yl)phosphin **12** mit  $Mn^{II}(BF_4)_2 \cdot 6 H_2O$  werden quantitativ die entsprechenden Komplexverbindungen erhalten. Die Reaktion in alkoholischem Medium führt hier in Analogie zu **40** zu einer farblosen Suspension. Der enthaltene Feststoff ist nahezu unlöslich in Wasser. Auch bei einem Lösungsmittelverhältnis von Ethanol/Wasser von 3:1 liegen weiterhin ungelöste Bestandteile vor. Das Gemisch wird filtriert, zwei Mal mit der Mutterlauge heiß extrahiert und diese sehr langsam herabgekühlt ( $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), wobei eine kleine Menge farbloser Kristallnadeln entstehen, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum aus dem Filtrationsrückstand fällt ein farbloses Pulver an. Die Massenspektren bestätigen das Vorliegen des Komplexes. Die Röntgenstrukturbestimmung offenbart eingelagertes Lösungsmittel, welches im ESI-Massenspektrum nicht zu sehen ist. Anhand der vorliegenden Strukturdaten ergibt sich für die Verbindung die empirische Zusammensetzung  $[Mn^{II}(tbimp)_2](BF_4)_2 \cdot 6 EtOH \cdot 7 H_2O$  **44**. Die Kristallstrukturen der beiden, im Verhältnis 1:1 vorliegenden, unterschiedlichen Komplexmoleküle ist in Abbildung 48 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 5.

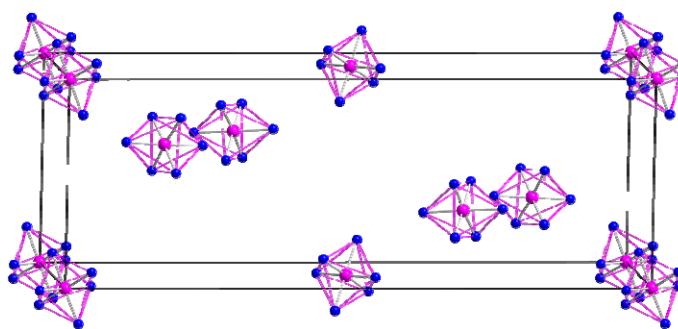


**Abbildung 48:** Kristallstruktur von  $[Mn^{II}(tbimp)_2](BF_4)_2 \cdot 6 EtOH \cdot 7 H_2O$  **44**. Die Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Fehlorderungen der  $BF_4$ -Einheiten, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden zwecks Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 5:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von  $([\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tbimp})_2](\text{BF}_4)_2)_6 \cdot 4 \text{ EtOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  **44**.

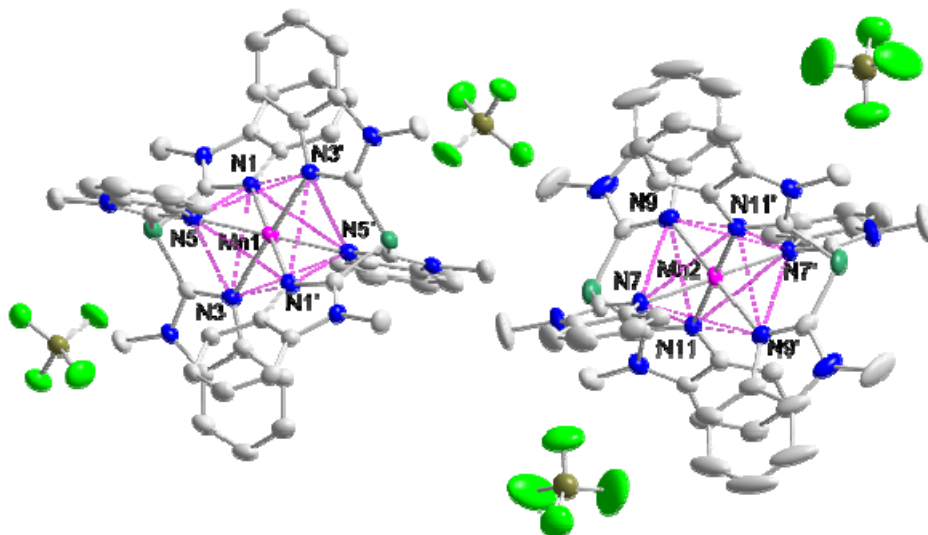
d/Å		$\alpha/^\circ$	
Mn1-N1	2.206(5)	N1-Mn1-N3	87.5(2)
Mn1-N3	2.257(4)	N1-Mn1-N5	83.7(2)
Mn1-N5	2.248(4)	N3-Mn1-N5	84.7(2)
Mn1-N7	2.245(4)	N1-Mn1-N11	175.1(2)
Mn1-N9	2.265(4)	N3-Mn1-N7	178.6(2)
Mn1-N11	2.242(4)	N5-Mn1-N9	177.0(2)
Mn2-N13	2.240(4)	N13-Mn2-N15	85.4(2)
Mn2-N15	2.225(3)	N13-Mn2-N17	86.3(2)
Mn2-N17	2.246(4)	N15-Mn2-N17	83.9(2)
		N13-Mn2-N13'	180.0(2)

Die Verbindung **44** kristallisiert in Form farbloser Nadeln in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$ . Es befinden sich sechs Komplexmoleküle in der Elementarzelle ( $Z = 6$ ), dazu vier Moleküle Ethanol und sieben Moleküle Wasser, welche der Übersichtlichkeit halber in der Abbildung nicht dargestellt sind (Abbildung 49). Das Koordinationspolyeder ist sowohl um Mn1 als auch um Mn2 ein Oktaeder aus sechs Stickstoffatomen zweier facial koordinierter Liganden. Das Oktaeder um Mn2 ist deutlich schwächer verzerrt als das Oktaeder um Mn1. Dies ist erkennbar daran, dass Mn2 ein Inversionszentrum des Komplexmoleküls darstellt, während dies nicht für Mn1 gilt.

**Abbildung 49:** Elementarzelle von  $([\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tbimp})_2](\text{BF}_4)_2)_6 \cdot 4 \text{ EtOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  **44**.  
Zur Übersichtlichkeit beschränkt auf Koordinationspolyeder.

Bei gleicher Reaktionsführung in siedendem Acetonitril wird nur eine trübe zitronengelbe Lösung erhalten die nach Zugabe von bereits wenigen Tropfen Wasser aufklart. Langsames Abkühlen auf Raumtemperatur führt zu gelben Kristalliten, die gemäß Massenspektrometrie der Komplexverbindung entsprechen. Die vom Trocknungsgrad stark abhängigen Ergebnisse der Elementaranalyse lassen auch hier auf eingelagertes Lösungsmittel schließen. Aus den

Strukturdaten ergibt sich, dass hier kein Wasser eingelagert ist und der Verbindung die empirische Formel  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tbimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{ MeCN}$  **45** entspricht. Die Kristallstrukturen der isolierten Kristallite sind in Abbildung 50 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel finden sich in Tabelle 6.



**Abbildung 50:** Kristallstruktur von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tbimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{ MeCN}$  **45**. Die Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 33 %. Fehlorderungen der  $\text{BF}_4$ -Einheiten, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden zwecks Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

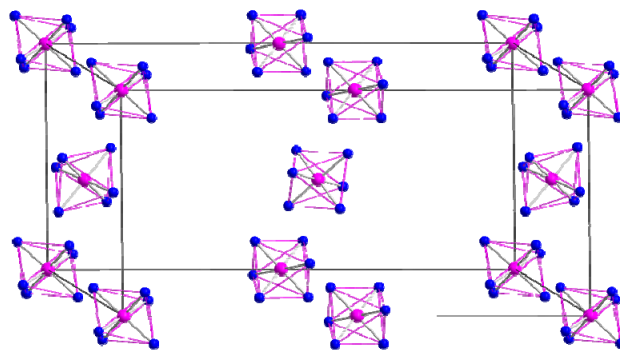
**Tabelle 6** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tbimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{ MeCN}$  **45**.

d/Å		$\alpha/^\circ$	
Mn1-N1	2.217(2)	N1-Mn1-N3	85.4(7)
Mn1-N3	2.215(2)	N1-Mn1-N5	85.8(7)
Mn1-N5	2.219(2)	N3-Mn1-N5	84.4(7)
		N1-Mn1-N1'	180.0(1)
Mn2-N7	2.243(2)	N7-Mn2-N9	85.6(7)
Mn2-N9	2.185(2)	N7-Mn2-N11	85.8(7)
Mn2-N11	2.237(2)	N9-Mn2-N11	84.3(7)
		N7-Mn2-N7'	180.0(1)

Die Verbindung **45** fällt in Form hellgelber Kristallite an und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/n$ . Auch hier sind im Verhältnis 1:1 zwei unterscheidbare Komplexmoleküle erkennbar. Das Metall wird jeweils facial durch das  $\text{N}_3$ -Donorset zweier Liganden koordiniert und bildet so ein leicht verzerrtes Oktaeder als Koordinationspolyeder aus. Sowohl Mn1 als auch Mn2 repräsentieren ein kristallographisches Inversionszentrum im jeweiligen Komplexkation.

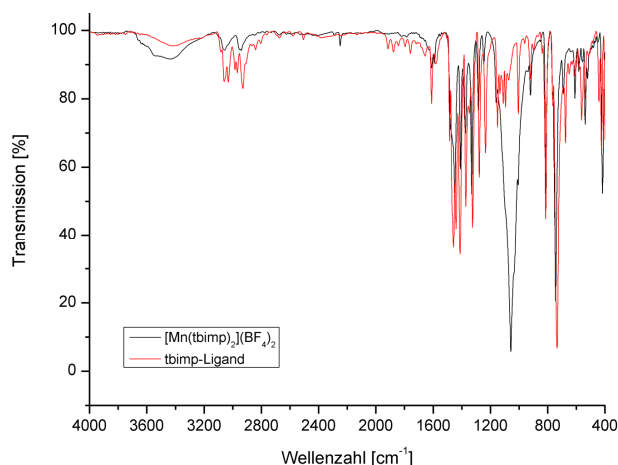


In der Elementarzelle befinden sich insgesamt vier Komplexmoleküle ( $Z = 4$ ) und 16 Moleküle Acetonitril, welche zwecks Übersichtlichkeit in der Abbildung nicht dargestellt sind (Abbildung 51).



**Abbildung 51:** Elementarzelle von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tbimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{ MeCN}$  **45**. Zur Übersichtlichkeit beschränkt auf Koordinationspolyeder.

In den ESI-Massenspektren von **44** und **45** sind die charakteristischen Signale für die Fragmente  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2(\text{X})]^+$  und  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$  ( $\text{L} = \text{Ligand}$ ,  $\text{X} = \text{Anion}$ ) erkennbar. Unter den Messbedingungen von EI- oder MALDI-Massenspektroskopie wird kein Molekülionen-Signal erhalten und generell nur unselektive Fragmentierung beobachtet. Das Ligand-IR-Spektrum entspricht weitestgehend dem des Komplexes. Auf die Anwesenheit freier OH-Gruppen (Alkohol, Wasser) im Komplex deutet die breite Bande bei  $\sim 3430 \text{ cm}^{-1}$  hin, während die sehr starke breite Bande bei  $1058 \text{ cm}^{-1}$  im Komplex auf die Anwesenheit der  $\text{BF}_4$ -Gruppen zurückzuführen ist.



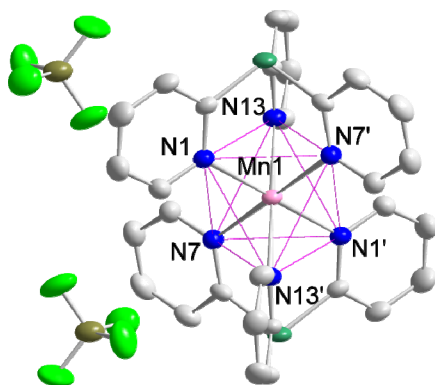
**Abbildung 52:** IR-Spektren des tbimp-Liganden und des Komplexes  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tbimp})_2](\text{BF}_4)_2$  **45**.

#### 4.1.3.6 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpyp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **46**

Nachdem die Synthese von Tris(2-pyridyl)phosphin **16** als Ligand mit unerwarteten Komplikationen nur unter großem Zeitaufwand gelang (vgl. 4.1.2), konnte die gewünschte Komplexverbindung quantitativ aus der Umsetzung mit  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  erhalten werden. Dazu werden sowohl Ligand als auch Metallpräkursor in Ethanol vorgelegt, das Gemisch zum Sieden erhitzt und verbleibende ungelöste Reste durch vorsichtige Zugabe von Wasser



vollständig in Lösung gebracht. Durch langsames Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur fallen bereits größere Mengen des Komplexes in Form gelber Prismen an. Dadurch erhaltene Einkristalle sind für eine Röntgenstrukturbestimmung geeignet. Eine nahezu quantitative Abscheidung des Komplexes erfolgt durch Abkühlen auf 7 °C. Die Kristallstruktur von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpyp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **46** ist in Abbildung 53 ersichtlich. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 7.

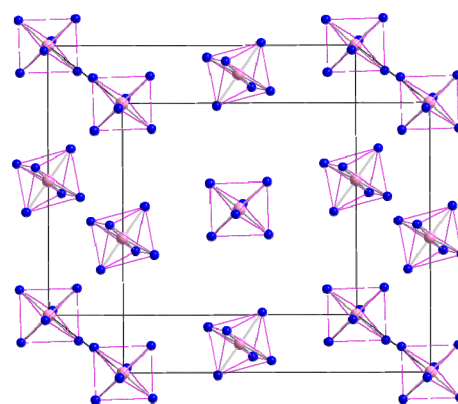


**Abbildung 53:** Kristallstruktur von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpyp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **46**. Die Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Fehlorderungen der  $\text{BF}_4$ -Einheiten, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden zwecks Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 7:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpyp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **46**.

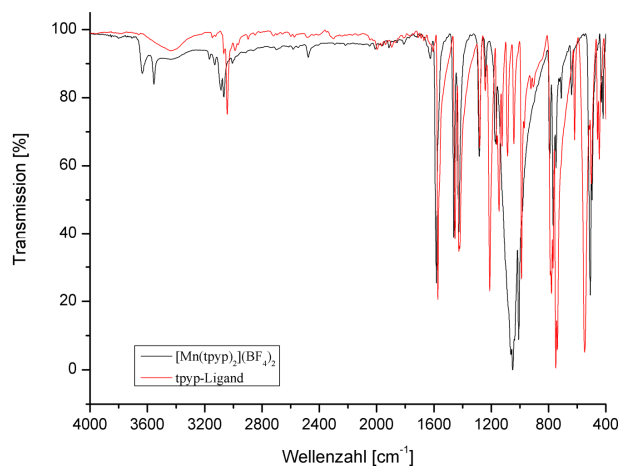
d/Å		$\alpha/^\circ$	
Mn1-N1	2.253(2)	N1-Mn1-N7	86.5(6)
Mn1-N7	2.255(2)	N1-Mn1-N13	87.2(6)
Mn1-N13	2.263(2)	N7-Mn1-N13	86.0(6)
		N1-Mn1-N1'	180.0(1)

Die Verbindung **46** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $I2/a$ . Es befinden sich vier inversionssymmetrische Komplexmoleküle mit Mn1 als kristallographischem Inversionszentrum in der Elementarzelle ( $Z = 4$ ) (Abbildung 54). Weiterhin beinhaltet die Elementarzelle vier Moleküle Wasser, welche der Übersichtlichkeit halber in der Abbildung nicht dargestellt sind. Das Koordinationspolyeder um Mangan ist ein nahezu ideales Oktaeder aus sechs Stickstoffatomen zweier jeweils facial koordinierter Ligandmoleküle.



**Abbildung 54:** Elementarzelle von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpyp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **46**. Zur Übersichtlichkeit beschränkt auf Koordinationspolyeder.

Die ESI-Massenspektren zeigen die charakteristischen Signale für die Fragmente  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2](\text{X})^+$  und  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_2]^{2+}$  (L = Ligand, X = Anion). Nur unselektive Fragmentierung und kein Moleküllionen-Signal wird unter den Messbedingungen von EI- oder MALDI-Massenspektroskopie erhalten. Das Ligand-IR-Spektrum entspricht auch hier weitestgehend dem des Komplexes, wobei die Signale im Komplex **46** im Vergleich zum Liganden **16** leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Die beiden ungewöhnlich scharfen Banden bei  $3635$  und  $3553\text{ cm}^{-1}$  am niederfrequenten Ende des schwachen, breiten OH-Hügels deutet auf die Anwesenheit freier OH-Gruppen (Wasser) im Komplex hin, welche im Liganden nicht vorhanden sind. Besonders markant ist auch hier die sehr starke breite Bande bei  $1049\text{ cm}^{-1}$  im Komplex, welche auf die Anwesenheit der  $\text{BF}_4$ -Gruppen zurückzuführen ist.



**Abbildung 55:** IR-Spektren des tpy-Liganden und des Komplexes  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpy})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **46**.

### 4.1.4 Eisen- und Kobalt-Komplexsynthesen

Auch wenn der Einsatz entsprechender Eisen- oder Kobaltverbindungen zur katalytischen Aktivierung von Wasserstoffperoxid in der Waschflotte nicht zu den Primärzielen gehörte, wurden zu Vergleichszwecken mehrere Komplexverbindungen mit diesen Metallen synthetisiert. Die eingeschränkte Verwendbarkeit ergibt sich dabei aus der, im Vergleich zu Mangan, mangelnden Flexibilität bezüglich der realisierbaren Oxidationsstufen von Eisen und Kobalt, und der nicht so ausgeprägten biologischen Unbedenklichkeit der resultierenden Kobaltverbindungen. Auch wenn beide Metalle zu den für den Menschen essentiellen Spurenelementen gehören, und obwohl davon auszugehen ist, dass eine toxische Wirkung bei den zu erwartenden Dosierungen als katalytisch aktive Komponente im Waschmittel auszuschließen ist, wäre eine effektive Vermarktung kaum möglich.

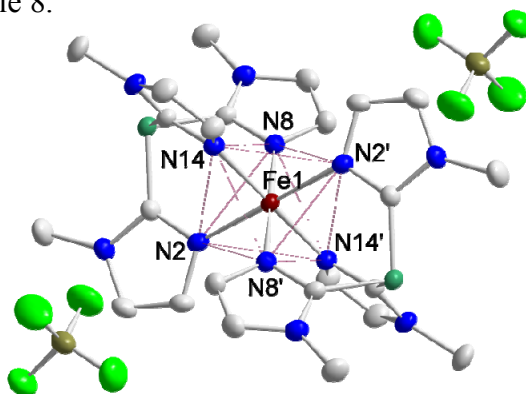
Die Synthese der entsprechenden Komplexe erfolgt unter der Verwendung von Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin **11** und Tris(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)phosphin **15** als Liganden. Als Metallpräkursor werden die Tetrafluoroborathexahydrate des zweiwertigen Eisens

und Kobalts eingesetzt. In Analogie zu den vorangegangenen Synthesen werden die Liganden in einer 2:1-Stöchiometrie mit den entsprechenden Metalltetrafluoroboraten in zunächst vorzugsweise methanolischen Lösungen umgesetzt.

#### 4.1.4.1 $[Fe^{II}(timp)_2](BF_4)_2 \cdot 2 H_2O$ **47**, $[Fe^{II}(ttmimp)_2](BF_4)_2 \cdot 4 H_2O$ **48**

Bei den Umsetzungen von  $Fe^{II}(BF_4)_2 \cdot 6 H_2O$  mit Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin **11** und Tris(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)phosphin **15** kann der verbleibende Feststoff in der resultierenden Reaktionssuspension nicht durch die vorsichtige Zugabe von Wasser in Lösung gebracht werden. In Acetonitril verbleiben nach Zugabe von Wasser ebenfalls ungelöste Reste im Reaktionsgemisch. Im Anschluss erfolgende Untersuchungen zeigen, dass die Löslichkeit der Rückstände aus den Reaktionen mit  $Fe^{II}(BF_4)_2 \cdot 6 H_2O$  mit steigender Polarität des Lösungsmittels generell leicht anwächst. Auch in großen Mengen reinen Wassers verbleiben jedoch große Mengen ungelöster Anteile. Eine vollständige Lösung erfolgt in der Siedehitze nur in extrem polaren und hochsiedenden Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO.

Zwei Äquivalente **11** werden mit einem Äquivalent  $Fe^{II}(BF_4)_2 \cdot 6 H_2O$  in Ethanol vorgelegt und das Gemisch zum Sieden erhitzt. Der resultierenden Suspension wird in der Siedehitze in 0.1 ml-Schritten DMSO zugesetzt bis eine klare gelbe Lösung entsteht, und das Gemisch im Anschluss eine weitere Stunde am Rückfluss gehalten. Durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Komplex in Form roter Nadeln erhalten, wobei die entstehenden Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Durch Abkühlen auf +7 °C können größere Mengen des Komplexes als rotbraunes Pulver abgeschieden werden. Weiteres Abkühlen ist nicht möglich, da die Lösung aufgrund des hohen DMSO-Anteils gefriert. Die Kristallstruktur von  $[Fe^{II}(timp)_2](BF_4)_2 \cdot 2 H_2O$  **47** ist in Abbildung 56 zu sehen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 8.

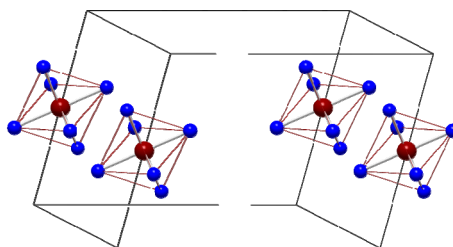


**Abbildung 56:** Kristallstruktur von  $[Fe^{II}(timp)_2](BF_4)_2$  **47**. Die Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die  $BF_4$ -Einheiten zeigen keine Fehlordnung. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden zwecks Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 8:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2$  **47**.

d/Å		$\alpha/^\circ$	
Fe1-N2	1.977(2)	N2- Fe1-N8	89.0(8)
Fe1-N8	1.965(2)	N2- Fe1-N14	89.6(7)
Fe1-N14	1.981(2)	N8- Fe1-N14	89.2(8)
		N2- Fe-N2'	180.0

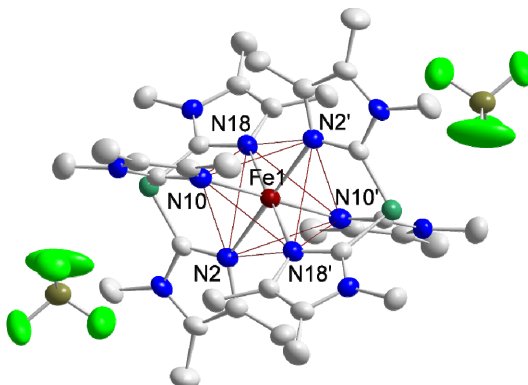
Die Verbindung **47** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Es befindet sich ein Komplexmolekül mit kristallographischer Inversionssymmetrie und Fe1 als Inversionszentrum in der Elementarzelle ( $Z = 1$ ) und zwei Moleküle Wasser, welche der Übersichtlichkeit halber in der Abbildung nicht dargestellt sind (Abbildung 57). Das Koordinationspolyeder um Eisen ist ein nahezu ideales Oktaeder aus sechs Stickstoffatomen zweier jeweils facial koordinierter Ligandmoleküle. Im Vergleich mit verwandten Komplexen mit Trispyrazolylborat-Liganden, bei denen die Fe-N-Bindungslängen im Bereich von 1.941-2.013 Å schwanken, könnten die relativ kurzen Fe-N-Bindungslängen mit durchschnittlich 1.974 Å darauf hinweisen, dass es sich hier um einen low-spin Komplex handelt.<sup>[175]</sup> Auch die vergleichsweise intensive rote Farbe ist diesbezüglich im Einklang mit bekannten low-spin Fe(II)-Komplexen mit chelatisierenden Stickstoff-Donor-Liganden wie  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipy})^3]^{2+}$  oder  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bipy})_3]^{2+}$ .<sup>[176]</sup>



**Abbildung 57:** Elementarzelle von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  **47**. Zur Übersichtlichkeit beschränkt auf Koordinationspolyeder.

Unter den selben Bedingungen lässt sich  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  mit Tris(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)phosphin **15** in ethanolischer Lösung umsetzen. Während das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur abkühlt, fällt die Komplexverbindung in Form nahezu farbloser Prismen an. Weitere Substanz kann durch langsames Abkühlen auf +7 °C als orangerotes Pulver gewonnen werden. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 58 ersichtlich. Ausgewählte Bindungslängen und entsprechende Bindungswinkel finden sich in Tabelle 9. In Verbindung mit den vorliegenden

Strukturdaten ergibt sich, dass die Verbindung der empirischen Formel  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  **48** entspricht, und in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$  kristallisiert.

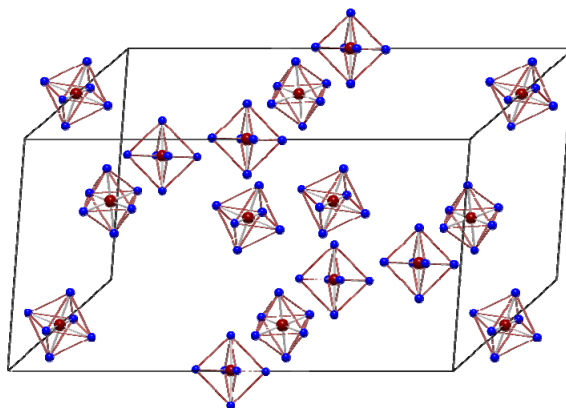


**Abbildung 58:** Kristallstruktur von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  **48**. Die Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Fehlorderungen der  $\text{BF}_4$ -Einheiten, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden zwecks Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 9:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  **48**

d/Å		$\alpha/^\circ$	
Fe1-N2	2.205(2)	N2- Fe1-N10	88.7(9)
Fe1-N10	2.203(3)	N2- Fe1-N18	88.2(9)
Fe1-N18	2.197(2)	N10- Fe1-N18	87.9(9)
		N2- Fe-N2'	180.0(2)

Es befinden sich vier Komplexmoleküle in der Elementarzelle ( $Z = 4$ ) und vier Moleküle Wasser, welche der Übersichtlichkeit halber in der Abbildung nicht dargestellt sind (Abbildung 59). Das Koordinationspolyeder um Eisen ist ein nahezu ideales Oktaeder aus sechs Stickstoffatomen zweier jeweils facial koordinierter Ligandmoleküle, wobei das Eisen einem Inversionszentrum des Komplexkations entspricht.



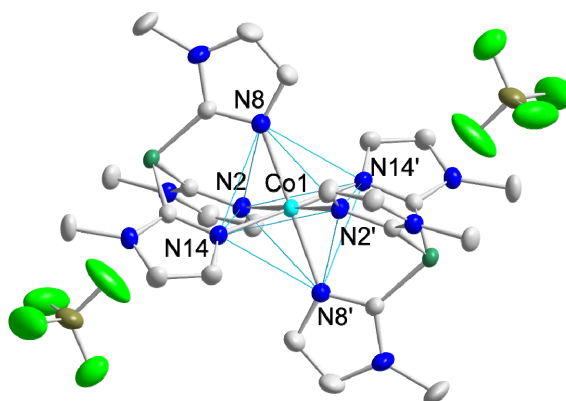
**Abbildung 59:** Elementarzelle von  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  **48**. Zur Übersichtlichkeit beschränkt auf Koordinationspolyeder.

Die hier beobachteten Fe-N-Bindungslängen sind mit durchschnittlich 2.202 Å im Vergleich mit verwandten Fe(II)-Bis(trispyrazolyl)-Komplexen typisch für high-spin Fe<sup>2+</sup>-Kationen die an Stickstoff-Liganden gebunden sind.<sup>[175]</sup> Dies stimmt gut mit den Beobachtungen am [Fe<sup>II</sup>(Tris(1-ethyl-4-methylimidazol-2-yl)phosphinato)](OTf)<sub>2</sub>-Komplex und dem [Fe<sup>II</sup>(Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphinato)](FeCl<sub>4</sub>)-Komplex überein, die parallel zu dieser Arbeit veröffentlicht wurden.<sup>[81b,c]</sup> Wenn sich am Pyrazol-Ring weitere raumfordernde Gruppen befinden, insbesondere wenn dort befindliche Alkylgruppen nach erfolgter Koordination in Richtung des zweiten Liganden weisen, ist für Fe(II)-Bis(trispyrazolyl)-Komplexe bekannt, dass dadurch bedingte sterische Wechselwirkungen der Liganden bevorzugt zur Bildung der entsprechenden high-spin Fe-Komplexe führen. Bei diesen sind die entsprechenden Fe-N-Bindungslängen ungefähr 0.2 Å länger als im low-spin Fall.<sup>[177]</sup> Dieser Trend lässt sich auch hier beim Vergleich der Liganden Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin **11** mit dem sterisch deutlich anspruchsvolleren Tris(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)phosphin **15** erkennen. Die deutlich weniger ausgeprägte Färbung des Komplexes **48** ist ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen eines high-spin-Komplexes.

#### 4.1.4.2 [Co<sup>II</sup>(timp)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **49**, [Co<sup>II</sup>(ttmimp)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • 4 H<sub>2</sub>O **50**

Die entsprechenden Kobaltverbindungen zeigen ein anderes Verhalten als die Eisen- und oder die Manganverbindungen. In Methanol bilden sich zunächst Suspensionen, aus welchen auch durch Zugabe von Wasser keine klaren Lösungen resultieren. Auch die Zugabe von extrem polaren und hochsiedenden Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO ist hier nur eingeschränkt empfehlenswert. Als Lösungsmittel der Wahl ergibt sich hier Ethanol, bzw. ein Ethanol-Wasser-Gemisch. Interessanterweise zeigen auch die resultierenden Komplexverbindungen untereinander ein gegensätzliches Verhalten. Bei der Umsetzung von Co<sup>II</sup>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • 6 H<sub>2</sub>O mit Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin **11** entstehen sowohl in Methanol als auch in Ethanol zunächst gelbliche Suspensionen. Während wie erwähnt in Methanol keine vollständige Lösung durch die Zugabe von Wasser erfolgt, gelingt dies in Ethanol durchaus. Der entstehende Komplex ist schon in kleinen Mengen Wasser sehr gut und in Ethanol ausgesprochen schlecht löslich. Dementsprechend gelingt die Synthese des Komplexes [Co<sup>II</sup>(timp)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> **49** in Ethanol, wobei ungelöste Anteile durch vorsichtige Wasserzugabe in der Siedehitze vollständig in Lösung gebracht werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden durch langsames

Abkühlen der Reaktionslösung auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten. Die Rückstände aus den Umsetzungen in Methanol ergeben nach Trocknen und mehrfachem Abdampfen mit Ethanol, um enthaltenes Methanol vollständig auszutreiben, Suspensionen eines zitronengelben Feststoffes, welcher durch Zugabe von Wasser gelöst und kristallisiert werden kann. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 60 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel finden sich in Tabelle 10.

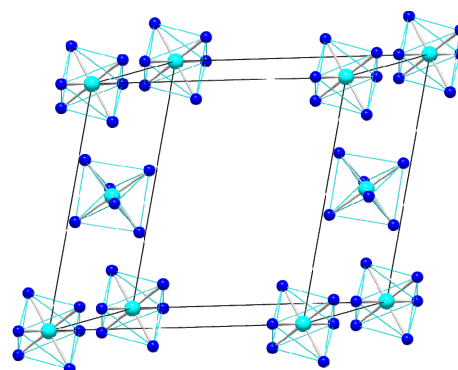


**Abbildung 60:** Kristallstruktur von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2$  **49**. Die Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die  $\text{BF}_4$ -Einheiten zeigen keine Fehlordnung. Lösungsmittelmoleküle sind nicht enthalten.

**Tabelle 10:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2$  **49**.

d/Å		$\alpha/^{\circ}$	
Co1-N2	2.118(2)	N2-Co1-N8	86.5(8)
Co1-N8	2.157(2)	N2-Co1-N14	88.4(8)
Co1-N14	2.122(2)	N8-Co1-N14	86.4(8)
		N2-Co-N2'	180.0

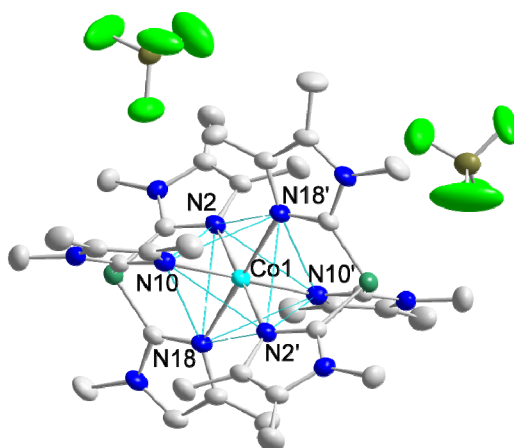
Die Verbindung **49** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/c$ . Es befinden sich zwei Komplexmoleküle mit Co1 als kristallographischem Inversionszentrum des Komplexkations in der Elementarzelle ( $Z = 2$ ) und es ist keinerlei Lösungsmittel eingelagert (Abbildung 61). Das Koordinationspolyeder um Kobalt ist ein nahezu ideales Oktaeder aus sechs Stickstoffatomen zweier jeweils facial koordinierter Ligandmoleküle.



**Abbildung 61:** Elementarzelle von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2$  **49**. Beschränkt auf Koordinationspolyeder.



Bei der Umsetzung von  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  mit Tris(1,4,5-trimethylimidazol-yl)phosphin **15** entsteht in Methanol eine orangefarbene Suspensionen während in Ethanol eine dunkelorangefarbene Lösung entsteht. Im Gegensatz zum Komplex **49** ist der hier gebildete Komplex **50** in Wasser außerordentlich schlecht und in Ethanol ausgesprochen gut löslich. Entsprechend wird durch Reaktionsführung in einem 1:1-Gemisch von Ethanol und Wasser ein trübes Reaktionsgemisch erhalten, und eine Lösung der verbleibenden Feststoffanteile durch langsame Zugabe von Ethanol in der Siedehitze erreicht. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Komplexes  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  **50** werden durch Abkühlen der Reaktionslösung auf  $-20^\circ\text{C}$  erhalten. Die Reaktionsrückstände aus den Umsetzungen in Methanol werden in Wasser aufgenommen und die Feststoffe in der sich dabei bildenden Suspension durch Ethanolzugabe vollständig gelöst. Durch Abkühlen wird auch hier ein kristalliner bzw. pulverförmiger, orangefarbener Feststoff gewonnen. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 62 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 11.



**Abbildung 62:** Kristallstruktur von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  **50**. Die Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Fehlordenungen der  $\text{BF}_4$ -Einheiten, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden zwecks Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

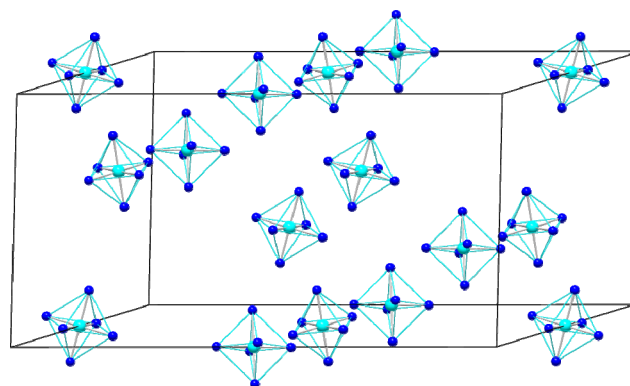
**Tabelle 11:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  **50**.

d/Å		$\alpha/^\circ$	
Co1-N2	2.172(2)	N2-Co1-N10	87.6(7)
Co1-N10	2.168(2)	N2-Co1-N18	88.0(7)
Co1-N18	2.166(2)	N10-Co1-N18	88.4(7)
		N2-Co-N2'	180.0(9)

Die Verbindung **50** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$ . Es befinden sich neun Komplexmoleküle in der Elementarzelle ( $Z = 9$ ) und 36 Moleküle Wasser, welche der Übersichtlichkeit halber in der Abbildung nicht dargestellt sind (Abbildung 63). Das



Koordinationspolyeder um Kobalt ist ein nahezu ideales Oktaeder aus sechs Stickstoffatomen zweier jeweils facial koordinierter Ligandmoleküle. Auch hier entspricht Co1 einem kristallographischen Inversionszentrum des Komplexmoleküls. Auffällig ist, dass für einen  $d^7$  Co(II) low-spin Komplex eine JAHN-TELLER-Verzerrung zu erwarten wäre. Dies wird bei den hier synthetisierten Kobalt-Komplexen nicht beobachtet, sondern die Co-N-Bindungslängen weichen nicht maßgeblich voneinander ab. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass es sich hier um  $d^7$  Co(II) high-spin Komplexe handelt. Gestützt wird dies durch die parallel zu dieser Arbeit von DOUGHERTY *et al.* veröffentlichten Beobachtungen am Komplex  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$ .<sup>[81a]</sup>



**Abbildung 63:** Elementarzelle von  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  **50**. Beschränkt auf Koordinationspolyeder.

#### 4.1.5 Vergleich der Tris(imidazol-2-yl)phoshin-Komplexe

Eine Übersicht der durchschnittlichen Metall-Stickstoff-Bindungslängen und der Stickstoff-Metall-Stickstoff-Bindungswinkel der hier synthetisierten Komplexe findet sich in Tabelle 12- Tabelle 14. Die Angaben beziehen sich dabei auf das von zwei  $\kappa\text{-N,N,N}$ -Liganden **11-16** oktaedrisch koordinierte Metallkation. Die angegebenen Bindungswinkel bezeichnen die Öffnungswinkel zu jeweils einem der beiden Liganden. In den Verbindungen **40-43** und **45-50** entspricht das Metallatom einem Inversionszentrum des kationischen Metall-Ligand-Komplexkations. Referenzwerte für die den Röntgenstrukturen entnommenen Werte für die Metall-Stickstoff-Bindungsabstände lassen sich einer tabellarischen Aufstellung entnehmen die von ORPEN *et al.* veröffentlicht wurde.<sup>[178]</sup> Für Koordinationsverbindungen des Imidazols lässt sich dort ein Mittelwert von 2.251 Å für typische Mn(II)-N-Bindungsabstände entnehmen, wobei diese im Bereich von 2.205-2.279 Å schwanken. Des Weiteren sind Komplexverbindungen des Mangans wie die dikationischen Komplexe Hexakis(imidazol)-mangan(II) und Hexakis(1-methylimidazol)-mangan(II) bekannt. In diesen ist das Mangan von jeweils sechs Imidazolen oktaedrisch umgeben.

Als Gegenionen dienen sowohl Halogene (Cl, Br) als auch organische Anionen wie Terephthalate, Indol-2-carboxylate oder Perthiolate.<sup>[179]</sup> Der mittlere Mn(II)-N-Bindungsabstand ergibt sich anhand dieser Referenzverbindungen für Imidazol-Derivate zu 2.272 Å und für *N*-Methylimidazol-Derivate zu 2.269 Å. Diese liegen damit etwas oberhalb der Angaben von ORPEN *et al.* und schwanken im Bereich von 2.237-2.320 Å. Die entsprechenden Metall-N-Bindungsabstände bewegen sich gemäß ORPEN *et al.* für Fe(II) zwischen 2.107 Å und 2.235 Å und für Co(II) zwischen 2.088 Å und 2.112 Å.<sup>[178]</sup> Im Falle des bekannten Tris(1-ethyl-4-methylimidazol-2-yl)phosphin-Liganden ergibt sich ein durchschnittlicher Mn(II)-N-Bindungsabstand von 2.277 Å für den doppelt überkappten Komplex [Mn<sup>II</sup>L<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> und 2.203 Å für den Fe(II)-N-Bindungsabstand in [Fe<sup>II</sup>L<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub>.<sup>[81b]</sup> Der mittlere Co(II)-N-Bindungsabstand im bekannten Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin-Komplex [Co<sup>II</sup>(timp)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> beträgt 2.127 Å.<sup>[81a]</sup>

Die Mn-N-Bindungslängen der synthetisierten Mangan-Komplexe liegen mit durchschnittlich 2.250 Å recht genau bei dem erwarteten Wert (vgl. Tabelle 12). Für die Verbindungen **40**, **44**, **45** sind diese kleiner als der Durchschnitt, was voraussichtlich daran liegt, dass die Liganden sterisch wenig anspruchsvoll sind und sich in der Festkörperstruktur kaum behindern. Dementsprechend sind in den Verbindungen **42**, **43** die Mn-N-Bindungslängen leicht verlängert, was in Anbetracht der relativ sperrigen Alkylsubstituenten in 4,5-Position nachvollziehbar ist. Bestätigt wird dieser Trend am Beispiel des bekannten [Mn<sup>II</sup>(Tris(1-ethyl-4-methylimidazol-2-yl)phosphinato)](OTf)<sub>2</sub>-Komplexes.<sup>[81b]</sup> Die N-Mn-N-Bindungswinkel sind relativ zum Idealwert eines Oktaeders mit durchschnittlich 85.33° leicht verkleinert. Dies entspricht einer Streckung in Richtung der P-Mn-P-Achse, welche durch die Ligandengeometrie bedingt wird.

**Tabelle 12:** Durchschnittliche Metall-Stickstoff-Bindungslängen und –winkel der synthetisierten Mangan-Komplexe. (L = Tris(1-ethyl-4-methylimidazol-2-yl)phosphin)

	Ø d <sub>Mn-N</sub> /Å	Ø α <sub>N-Mn-N</sub> /°
[Mn <sup>II</sup> (timp) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> • 2 H <sub>2</sub> O <b>40</b>	2.236	85.4
([Mn <sup>II</sup> (tbimp) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> • 4 EtOH • 7 H <sub>2</sub> O <b>44</b>	2.242	85.3
[Mn <sup>II</sup> (tbimp) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> • 4 MeCN <b>45</b>	2.219	85.2
[Mn <sup>II</sup> (htimp) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> • 4 MeOH <b>41</b>	2.250	85.6
[Mn <sup>II</sup> (ttmimp) <sub>2</sub> ](MnCl <sub>4</sub> ) • 6 H <sub>2</sub> O <b>42</b>	2.268	84.9
([Mn <sup>II</sup> (ttmimp) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> • 6 H <sub>2</sub> O • HCl <b>43</b>	2.279	85.5
[Mn <sup>II</sup> (tpyp) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> • H <sub>2</sub> O <b>46</b>	2.257	85.6
Ø	2.250	85.3
[Mn(L) <sub>2</sub> ](OTf) <sub>2</sub> <sup>[81b]</sup>	2.277	85.8

Die mittlere Fe-N-Bindungslänge ist bei **47** mit 1.974 Å ungewöhnlich kurz und deutlich kleiner als beim sterisch anspruchsvolleren **48** (Tabelle 13). Der Einfluss des Substitutionsmusters am Liganden lässt sich somit auch bei den synthetisierten Tris(imidazol-2-yl)-Eisen-Komplexen erkennen. Bestätigt wird dies durch die nahezu identischen mittleren Fe-N-Bindungslängen von **47** mit dem bekannten Komplex  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{FeCl}_4) \cdot 4 \text{ MeOH}$  und von **48** mit dem bekannten  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Tris}(1\text{-ethyl-4-methylimidazol-2-yl)phosphinato})](\text{OTf})_2$ -Komplex. Die N-Fe-N-Bindungswinkel sind mit durchschnittlich 88.76° deutlich näher am Idealwert eines Oktaeders und die Streckung in Richtung der P-Fe-P-Achse weniger ausgeprägt als bei den Mangan-Komplexen. Zurückzuführen ist dies wahrscheinlich auf die im Vergleich kürzeren Metall-Stickstoff-Bindungen und den in Relation zu Mn(II) deutlich kleineren Ionenradius von Fe(II).

**Tabelle 13:** Durchschnittliche Metall-Stickstoff-Bindungslängen und –winkel der synthetisierten Eisen-Komplexe.  
(L = Tris(1-ethyl-4-methylimidazol-2-yl)phosphin)

	$\text{Ø } d_{\text{Fe-N}}/\text{Å}$	$\text{Ø } \alpha_{\text{N-Fe-N}}/^\circ$
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ <b>47</b>	1.974	89.3
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ <b>48</b>	2.202	88.3
Ø	2.088	88.8
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{FeCl}_4) \cdot 4 \text{ MeOH}$ <sup>[81c]</sup>	1.980	88.8
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_2](\text{OTf})_2$ <sup>[81b]</sup>	2.203	88.1

Mit durchschnittlich 2.151 Å sind die Co-N-Bindungslängen der synthetisierten Kobalt-Komplexe relativ lang (Tabelle 14), aber liegen noch im üblichen Bereich für Co-N-Bindungen mit Azaaromaten (Imidazole, Pyridine).<sup>[178]</sup> Die Co-N-Bindung von **49** ist hier vermutlich aus sterischen Gründen kürzer als die von **50** und nahezu identisch mit dem bekannten  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tris}(1\text{-methylimidazol-2-yl)phosphinato})](\text{ClO}_4)_2$ -Komplex. Die N-Co-N-Bindungswinkel sind mit durchschnittlich 87.55° nicht so nah am Idealwert eines Oktaeders als bei den Eisen-Komplexen **47-48**, jedoch deutlich näher als bei den Mangan-Komplexen **40-46**. Die im Vergleich zu den Mangan-Komplexen geringere Streckung in Richtung der P-Co-P-Achse ist auch hier auf die kürzeren Metall-Stickstoff-Bindungen und den in Relation zu Mn(II) deutlich kleineren Ionenradius von Co(II) zurückzuführen. Da bei gleichem Ionenradius die Co-N-Bindungen geringfügig länger sind als die entsprechenden Fe-N-Bindungen sind die Kobalt-Komplexe jedoch stärker gestaucht als die Eisen-Komplexe.

**Tabelle 14:** Durchschnittliche Metall-Stickstoff-Bindungslängen und –winkel der synthetisierten Kobalt-Komplexe.

	$\bar{\text{O}} d_{\text{Co-N}}/\text{\AA}$	$\bar{\text{O}} \alpha_{\text{N-Co-N}}/^\circ$
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2$ <b>49</b>	2.132	87.1
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ <b>50</b>	2.169	88.0
$\emptyset$	2.151	87.6
$[\text{Co}(\text{timp})_2](\text{ClO}_4)_2$ <sup>[81a]</sup>	2.127	86.8

Als Maßstab für den „Biss“ der Liganden können die Winkel am verbrückenden Phosphoratom herangezogen werden. Während für Phosphoralkylverbindungen des Typs  $\text{PR}_3$  die C-P-C-Winkel ca.  $93.5^\circ$  betragen sind diese im freien Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin **11** auf durchschnittlich  $101.0^\circ$  aufgeweitet.<sup>[180]</sup> Die Kristallstruktur des freien Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphins **11** zeigt, dass dort die Methylgruppe eines Imidazolrings gewissermaßen in die entgegengesetzte Richtung weist wie das freie Elektronenpaar am Phosphor, während die anderen beiden eine propellerartige Anordnung einnehmen.<sup>[75,180,181]</sup> Eine Anordnung bei der alle Substituenten am Amin-Stickstoff in eine Richtung weisen wird erst durch die  $\kappa\text{-N,N',N''}$ -Chelatbindung an ein Metallatom erzwungen. Im Vergleich zum freien Liganden führt die Koordination an ein Metallatom auch zu einer Verkleinerung der C-P-C-Winkel im Komplex auf Werte im Bereich  $96.4 - 98.8^\circ$  (Tabelle 15-Tabelle 17).<sup>[81]</sup> Es ist keine relevante Veränderung der entsprechenden C-P-Bindungslängen zu beobachten. Diese beträgt in **11** und in den bekannten Koordinationsverbindungen durchschnittlich  $1.822 \text{\AA}$ .<sup>[81,180]</sup>

**Tabelle 15:** Durchschnittliche P-C-Bindungslängen und –winkel der synthetisierten Mangan-Komplexe am Brückenphosphoratom und Referenz. (L = Tris(1-ethyl-4-methylimidazol-2-yl)phosphin)

	$\bar{\text{O}} d_{\text{P-C}}/\text{\AA}$	$\bar{\text{O}} \alpha_{\text{C-P-C}}/^\circ$
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ <b>40</b>	1.813	98.3
$([\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tbimp})_2](\text{BF}_4)_2)_6 \cdot 4 \text{EtOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ <b>44</b>	1.827	98.0
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tbimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{MeCN}$ <b>45</b>	1.831	97.8
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{htimp})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{MeOH}$ <b>41</b>	1.815	98.3
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{MnCl}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ <b>42</b>	1.813	99.1
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ <b>43</b>	1.812	99.0
$\emptyset$	1.821	98.4
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpyp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <b>46</b>	1.838	102.0
$[\text{Mn}(\text{L})_2](\text{OTf})_2$ <sup>[81b]</sup>	1.815	98.8

Die C-P-Bindungslängen sind in allen hier synthetisierten Komplexverbindungen nur sehr kleinen Schwankungen unterworfen. Die C-P-C-Bindungswinkel am Phosphorbrückenatom sind im Mittel deutlich kleiner als im freien Liganden. Als Ausnahme ist hier der Tris-(2-pyridyl)phosphin-Ligand **16** zu erwähnen bei dem strukturell bedingt der entsprechende Winkel auf 102.0° aufgedehnt ist (Pyridin-6-Ring vs. Imidazol-5-Ring). Auch hier ist bei den Mangan-Komplexen zu beobachten, dass sterisch weniger anspruchsvolle Substituenten in 4,5-Position der Imidazolringe bei den Komplexen **40**, **41**, **44** und **45** zu kleineren C-P-C-Bindungswinkeln führen als bei den Komplexen **42** und **43**, welche relativ sperrige Alkylsubstituenten in 4,5-Position der Imidazolringe besitzen (vgl. Tabelle 15). Dies lässt sich auch für die C-P-C-Bindungswinkel am Phosphorbrückenatom bei den Eisen- und den Kobalt-Komplexen erkennen (vgl. Tabelle 16, Tabelle 17). Die mittleren C-P-C-Bindungswinkel spiegeln auch einen Einfluss des koordinierten Metallkations wieder. In Relation zum freien Liganden und zueinander ist bei den Mangan-Komplexen der C-P-C-Bindungswinkel aufgrund des größeren Ionenradius und den relativ langen Mn-N-Bindungslängen am schwächsten kontrahiert (98.4°). Bei den Eisen-Komplexen hingegen ist dieser aufgrund des relativ kleinen Ionenradius und kürzerer Fe-N-Bindungslängen am stärksten kontrahiert (96.9°).

**Tabelle 16:** Durchschnittliche P-C-Bindungslängen und –winkel der synthetisierten Eisen-Komplexe am Brückenphosphoratom und Referenz. (L = Tris(1-ethyl-4-methylimidazol-2-yl)phosphin)

	$\bar{d}_{C-P}/\text{\AA}$	$\bar{\alpha}_{C-P-C}/^\circ$
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ <b>47</b>	1.823	95.3
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ <b>48</b>	1.811	98.5
$\bar{\phantom{0}}$	1.817	96.9
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{FeCl}_4) \cdot 4 \text{MeOH}$ <sup>[81c]</sup>	1.817	95.1
$[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{OTf})_2$ <sup>[81b]</sup>	1.816	98.6

**Tabelle 17:** Durchschnittliche P-C-Bindungslängen und –winkel der synthetisierten Kobalt-Komplexe am Brückenphosphoratom und Referenz.

	$\bar{d}_{P-C}/\text{\AA}$	$\bar{\alpha}_{C-P-C}/^\circ$
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2$ <b>49</b>	1.828	96.8
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ <b>50</b>	1.813	97.9
$\bar{\phantom{0}}$	1.821	97.4
$[\text{Co}(\text{timp})_2](\text{ClO}_4)_2$ <sup>[81a]</sup>	1.824	97.3



## 4.2 SCHIFF-Basen Analoga

### 4.2.1 Ligandsynthesen

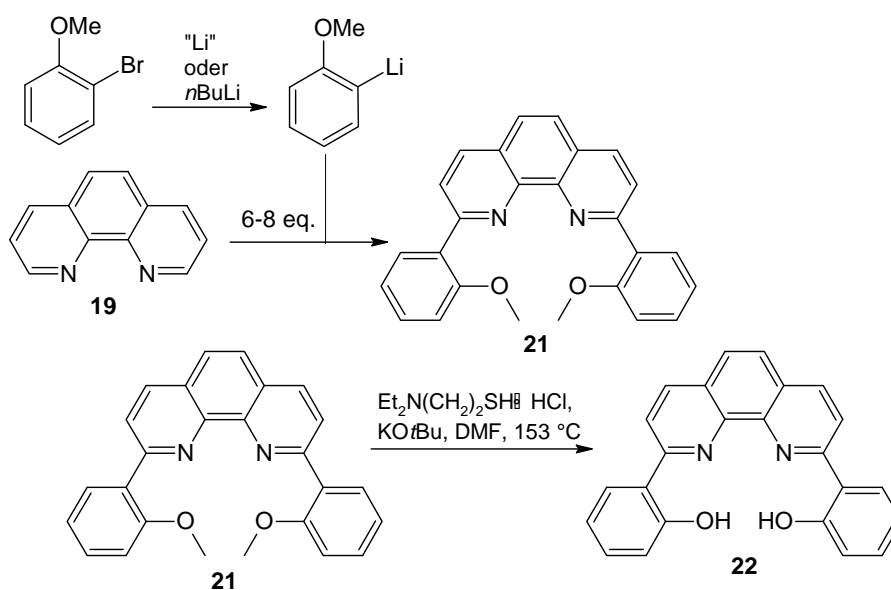
Der synthetische Zugang zu den gewünschten Ligandverbindungen ist hier direkt abhängig vom jeweiligen organischen Grundgerüst. Für Ligandstrukturen basierend auf einem Phenanthrolingerüst wird üblicherweise direkt vom 1,10-Phenanthrolin **19** ausgegangen, während für Bipyridin-Derivate sowohl das 2,2'-Bipyridin **20** als auch das 6,6'-Dibrom-2,2'-Bipyridin **25** als Edukt dienen kann.

Da die Syntheseroute zu 2,9-(2,2'-Bishydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin  $H_2(bpphen)$  **22** literaturbekannt ist wurde mit der Reproduktion dieser begonnen.<sup>[111]</sup> Ausgangspunkt dafür ist das käufliche *o*-Bromanisol welches mit elementarem Lithium einen Brom-Lithium-Austausch erfahren soll und so in das *o*-Lithioanisol überführt wird. Dieser Reaktionsschritt wird bei 0 °C initiiert und durch Rühren bei RT und abschließendem Erhitzen am Rückfluss vervollständigt. Anschließend erfolgt die Zugabe eines deutlichen Unterschusses von 1,10-Phenanthrolin **19** in Toluol, welches dann vom *o*-Lithioanisol in Analogie zur TSCHITSCHIBABIN-Reaktion beidseitig in 2- und 9-Position angegriffen wird. Die TSCHITSCHIBABIN-Reaktion ist eine ursprünglich zur Herstellung von 2-Aminopyridinen einsetzbare nukleophile Substitutionsreaktion, welche formal an einem Hydridion in 2-Position des Pyridinringes erfolgt.<sup>[182]</sup> Beim Angriff an den aktivierten Heteroaromaten erfolgt die Addition des Anisol-Anions unter Stabilisierung der negativen Ladung durch den Ringstickstoff. Bei der anschließenden wässrigen Aufarbeitung wird diese dann durch Protonierung ausgeglichen. Abschließend muss das Additionsprodukt durch geeignete Oxidationsmittel wie Braunstein oder Kaliumpermanganat oxidativ rearomatisiert werden. Da die Literaturvorschrift keine Aussagen bezüglich möglicher Problemquellen liefert war die innerhalb des Arbeitskreises nur eingeschränkte Reproduzierbarkeit zunächst überraschend. Eines der Hauptprobleme ergab sich durch die nach der Metallierung verbleibenden Lithiumreste in der Reaktionssuspension, denn das im Überschuss eingesetzte Lithium reagiert naturgemäß nicht vollständig ab. Erst nachdem entgegen der Literaturvorlage dazu übergegangen wurde, die Suspension nach Generierung des *o*-Lithioanisols durch Filtration von Lithiumresten zu befreien konnten dadurch bedingte Nebenreaktionen weitgehend unterbunden werden.

Des Weiteren bot sich damit die Gelegenheit, das Lösungsmittel vollständig durch Toluol zu ersetzen und damit die Reaktionstemperatur deutlich zu steigern, was sich hier auch positiv auf die nukleophile aromatische Substitution auswirkt. Auch wenn nach dieser Modifikation erstmalig Produkt gewonnen werden konnte bestand weiterhin das Problem der durchaus unbefriedigenden Ausbeuten. Diese waren insbesondere durch den Einsatz von 20 Äquivalenten *o*-Bromanisol pro Phenanthrolin-Einheit (10 eq. pro Seite), und die damit extrem schlechte Reaktionsökonomie, synthetisch nicht hinnehmbar. Durch die intermediäre Isolierung des gebildeten *o*-Lithioanisols konnte nun auch die Erkenntnis gewonnen werden, dass auch die Metallierung ein beschränkender Reaktionsschritt ist. Diese Reaktion ist stark abhängig von den eingesetzten Edukten und verläuft in der Regel nicht vollständig. Die Qualität des verwendeten *o*-Bromanisols spielt dabei eine relativ untergeordnete Rolle, da diese sich kaum auf die Ausbeute und nur in der Reinheit des *o*-Lithioanisols widerspiegelt. Eine ausgeprägte Abhängigkeit der Ausbeute ergibt sich jedoch aus der Qualität und Form des eingesetzten Lithiums. Um eine vertretbare Umsetzung zu gewährleisten, ist an dieser Stelle die Verwendung einer Lithiumlegierung mit 2 % Natriumanteil in Form eines feinen Pulvers zwingend notwendig, da niedrigere Natriumanteile und/oder der Einsatz in Form von Granalien zu keinem bzw. nur geringem Umsatz führt. Dies bedingt ein Haupthandicap in der Synthese, da aus Sicherheits- und Transportgründen Lithiumlegierungen mit mehr als 0.5 % Natriumanteil praktisch kaum noch zu beschaffen sind. Durch den Zusatz von TMEDA kann in der anschließenden TSCHITSCHIBABIN-Reaktion eine deutliche Effektivitätssteigerung erreicht werden, was sich insbesondere darin zeigt, dass dadurch ohne Ausbeuteeinbußen die Menge eingesetzten Anisols auf ca. sieben Äquivalente pro Seite verringert werden kann (Schema 21, s.u.). Die Synthese von lagerfähigem *o*-Lithioanisol gelingt, auch in großen Maßstäben, deutlich einfacher und in sehr hoher Reinheit durch den Brom-Lithium-Austausch unter Verwendung von *n*-Butyllithium-Lösung.<sup>[183]</sup> Im Laufe weiterer Experimente ergab sich, dass durch die Verwendung dieses sehr sauberen Eduktes und den Zusatz von TMEDA der Anteil eingesetzten *o*-Lithioanisols auf etwa vier Äquivalente pro Phenanthrolin-Seite reduziert werden kann, womit schließlich eine akzeptable Reaktionsökonomie erreicht wird. Nach oxidativer Rearomatisierung und säulen-chromatographischer Aufreinigung kann somit 2,9-(2,2'-Bismethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin **21** in guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 21). Das erhaltene Produkt muss abschließend durch Entschützung der Methoxy-Funktionen der Anisol-Reste in die gewünschte Ligandverbindung 2,9-(2,2'-Bishydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin **22** überführt werden. Als geeignete Spaltungsreagenzien werden dafür üblicherweise BBr<sub>3</sub><sup>[111]</sup> oder Pyridiniumhydrochlorid **23**<sup>[184]</sup> eingesetzt, doch zeichneten sich entsprechende Reaktionen durch



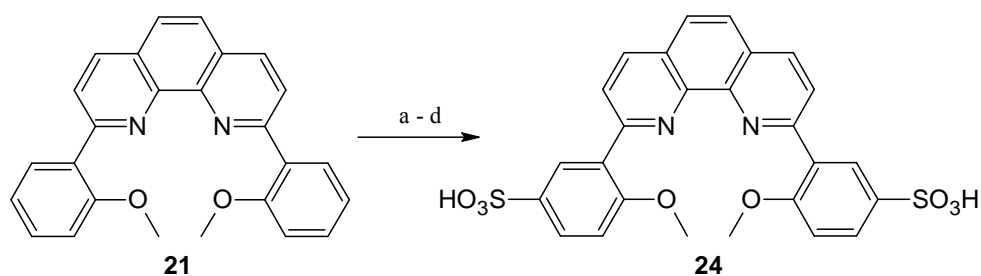
schlechte Reproduzierbarkeit und sehr schlechte Ausbeuten aus. Als deutlich effektivere Spaltungsreagenzien erwiesen sich langfristig Natrium- oder Kaliumthiolate.<sup>[111a]</sup> Diese Reagenzien sind jedoch aufgrund ihrer übelriechenden Hydrolyseprodukte nicht unbedingt angenehm zu handhaben. Ein geruchloser Ausweg zur Entschützung aromatischer Methylether bietet als relativ neues Reagenz das kommerziell erhältliche 2-(Diethylamino)ethanthiol. Dieses Thiol wurde erst 2006 von NUSSBAUMER *et al.* vorgestellt und ist auf ein breites Spektrum von Molekülen bei guten Ausbeuten anwendbar.<sup>[147,185]</sup> Auch hier werden bei kleinen Ansätzen gute Ergebnisse erzielt, jedoch brechen die Ausbeuten beim Upscaling deutlich ein. Nach Entschützung erfolgt auch hier die Aufreinigung säulenchromatographisch und durch Kristallisation. Insgesamt ist eine effektive und ökonomische Synthese von 2,9-(2,2'-Bishydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin **22** in größeren Maßstäben deutlich weniger unproblematisch als zunächst vermutet. Selbst bei optimierten Reaktionsbedingungen beansprucht die Synthese durch die sehr aufwändigen Aufarbeitungsschritte eine Woche reine Arbeitszeit.



**Schema 21:** Schematische Darstellung von 2,9-(2,2'-Bishydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin **22** ( $\text{H}_2(\text{bpphen})$ ).<sup>[111]</sup>

Die Synthese eines Ligandsystems basierend auf dem Phenanthrolin-Rückgrat welches nur auf einer Seite mit einem Hydroxyphenylrest versehen ist wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht realisiert. Da unabhängig von der eingesetzten Menge *o*-Lithioanisol jeweils ein beidseitiger Angriff erfolgt, liefert eine 1:1 Umsetzung somit nur 2,9-(2,2'-Bishydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin **22** in jedoch sehr geringer Menge. Der zu erwartende Aufwand an Zeit und Chemikalien zur Entwicklung einer neuen Synthesestrategie zum entsprechenden 2(2-Hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin erschien wenig lohnenswert.

Wie sich an dem literaturbekannten Mn(III)-Komplex von 2,9-(2,2'-Bishydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin **22** auch in der Reproduktion zeigt sind diese Komplexe speziell in polaren Solventien extrem schlecht löslich. Da als Einsatzgebiet die Waschflotte und damit eine wässrige Umgebung vorgesehen waren führte dies zu Versuchen das Ligandgerüst durch Einführung löslichkeitsvermittelnder Gruppen zu modifizieren. Um dies zu erreichen, wurde zunächst versucht, Sulfonsäuregruppen einzuführen, da diese insbesondere in ihrer Form als Natriumsalze gut wasserlöslich sein sollten. Verschiedenste Methoden zur Sulfonierung von bphen wurden untersucht, wobei diese optimalerweise eine selektive Substitution unter Erhaltung der Symmetrie des Liganden ermöglichen sollten (Schema 22). Der wohl bekannteste Weg der aromatischen Substitution mit SO<sub>3</sub> erfolgt durch versetzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Oleum (60 % SO<sub>3</sub>).<sup>[112a]</sup> Ein Produkt kann als gelber Feststoff in 88 % Ausbeute erhalten werden, welches gemäß Analytik der in *para*-Stellung zur Methoxygruppe disubstituierten Verbindung **24** entspricht. Eine entsprechende Chlorsulfonierung<sup>[112a]</sup> führt nach Hydrolyse zu einer Mischung von Produkt und Edukt mit einem Produktanteil von ca. 37 %. Weiterhin wurde von HAJIPOUR *et al.* berichtet, dass als Sulfonierungsreagenz ein *in situ* generiertes Chlorsulfonsäuresilicat verwendet werden kann,<sup>[112b]</sup> jedoch führt dies nach Aufarbeitung auch zu einem Gemisch mit etwa 74 % Produktanteil. Die Möglichkeit einer Alkylsulfonierung mit 1,4-Butansulton, bei der ein nukleophiler Angriff am  $\alpha$ -Kohlenstoff des Sultons unter Ringöffnung erfolgen soll, führt hier zu keiner Reaktion.<sup>[112c]</sup> Das aromatische System ist dort scheinbar nicht ausreichend reaktiv, um als Nukleophil wirken zu können, so dass es noch nicht einmal zu unerwünschten Nebenreaktionen kommt.



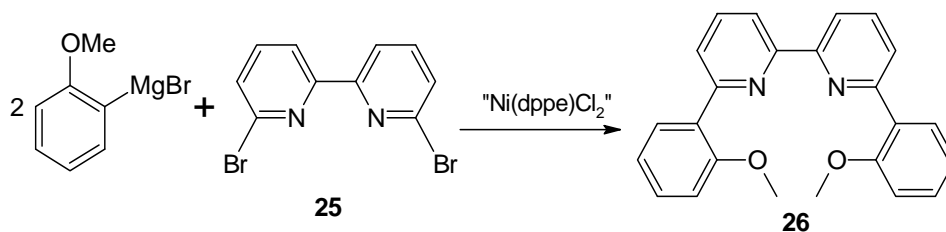
**Schema 22:** Sulfonierungswege an **21**; a) Oleum (60 % SO<sub>3</sub>), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 h, RT; 88 %; b) ClSO<sub>3</sub>H, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 h, RT; 37 %; c) ClSO<sub>3</sub>H, Kieselgel, 30 min, 80 °C; 74 %; d) 1,4-Butansulton, 1 h, 80 °C; 0 %.

Die zunächst erfreuliche Tatsache der Zugänglichkeit zum disulfonierten Derivat wird dadurch getrübt, dass dabei die Methoxy-Funktionen noch intakt sind und noch geschützt werden müssen. Entsprechende Versuche mit Thiolaten führten dabei auch zur Abspaltung der zuvor eingeführten Sulfonsäuregruppen. Bei der Reaktion mit nur zehn Äquivalenten Pyridiniumhydrochlorid **23**<sup>[184]</sup> wird ein unüberschaubares Gemisch von sowohl Edukten, mono

und di-entschützten Produkt, sowie mono- und disulfonierten Produkt erhalten. Diese sind aufgrund ihrer großen chemischen Verwandtschaft praktisch nicht voneinander zu trennen, weswegen eine selektive Synthese eines disulfonierten  $H_2(bpphen)$ -Derivats auf diesem Wege nicht möglich ist. Eine direkte Sulfonierung des bereits entschützten Liganden mit den bekannten Techniken führt zu keiner Umsetzung, oder aber zur Zersetzung des Eduktes. Dies ist insofern überraschend, da Wege zur Sulfonierung von Phenolen durchaus seit langem bekannt sind.<sup>[186]</sup> Dennoch scheint eine Sulfonierung dieses Derivates nicht trivial zu sein.

Eine weitere Möglichkeit die Wasserlöslichkeit des Liganden zu erhöhen, bestünde in der Einführung von Polyetherketten in den entschützten Liganden. Die Verwendung Lewis-saurer Katalysatoren wie Aluminium- oder Eisenhalogeniden ist bei einer elektrophilen Substitution in der Art einer Friedel-Crafts-Alkylierung in der Regel unumgänglich. Allerdings steht zu befürchten, dass hier der eingesetzte Ligand an das Metall des Katalysators koordiniert und diesen somit immobilisiert. Eine direkte Umsetzung von  $bpphen$  mit 1-Bromo-2-(2-methoxy-ethoxy)ethan kann nicht realisiert werden. Bislang ungeklärt ist, ob durch eine Bromierung des aromatischen Gerüsts und darauf folgende Lithiierungs- oder Kupplungsreaktionen eine erfolgreiche Umsetzung von  $bpphen$  mit 1-Bromo-2-(2-methoxy-ethoxy)ethan möglich wäre. Beschränkende Faktoren dabei wäre zunächst die selektive Bromierung am 2,9-(2,2'-Bismethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin **21**, sowie die abschließend notwendige Entschützung der Methoxy-Funktionen am Aromaten, bei welcher die eingeführten Polyetherfunktionen sicherlich nicht unbeeinflusst bleiben. In Anbetracht der synthetischen Problematik wurde daher auf weitere diesbezügliche Versuche verzichtet.

Zur Darstellung der entsprechenden Ligandstruktur mit einem 2,2'-Bipyridin-Rückgrat ist ein Syntheseweg bekannt, welcher zu der methoxygeschützten Vorstufe 6,6'-Bis(2-methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin **26** ( $bmpbipy$ ) führen soll.<sup>[187]</sup> Bei dieser Reaktion wird zunächst die entsprechende Grignard-Verbindung aus 2-Bromanisol generiert und diese anschließend mit 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin **25** in einer  $Ni(dppe)Cl_2$ -katalysierten KUMADA-Kupplung umgesetzt (Schema 23).

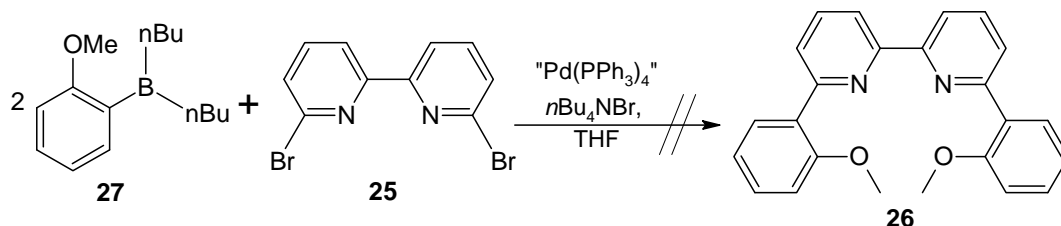


**Schema 23:** Erfolgreiche Darstellung von 6,6'-Bis(2-methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin **26** ( $bmpbipy$ ) durch KUMADA-Kupplung.<sup>[187]</sup>

Das für diese Umsetzung benötigte 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin **25** kann aus zwei Äquivalenten 2,6-Dibrompyridin durch eine Variante der ULLMANN-Kupplung synthetisiert werden. Dazu wird 2,6-Dibrompyridin zunächst bei tiefen Temperaturen mit einer äquimolaren Menge *n*BuLi umgesetzt und so durch Brom-Lithium-Austausch intermediär das entsprechende 2-Lithio-6-bromopyridin erzeugt. Anschließend erfolgt durch Zugabe eines Kupferhalogenids die Ummetallierung auf Kupfer zum entsprechenden Brompyridin-Cu-Brompyridin-Addukt. Dieses Kupferorganyl erfährt abschließend eine oxidative Aufarbeitung wodurch die C-C-Kupplungsreaktion unter Eliminierung des Kupfers stattfindet.<sup>[188]</sup> Von der in der Literatur beschriebenen Beschleunigung des Kupplungsschrittes durch Einleiten von Luft ist dabei im höchsten Maße abzuraten. Die folgende wässrige Aufarbeitung führte bereits einmal zur explosiven Zersetzung des Reaktionsgemisches. Offensichtlich ist auch bei den vorliegenden niedrigen Temperaturen (ca. -40 °C) die Bildungsgeschwindigkeit von Peroxiden hoch genug, um auch in relativ kurzer Zeit (15-20 min) eine ausreichend große Menge Peroxide zu bilden, was in Kombination mit redoxaktiven Metallorganyle in leichtflüchtigen Lösungsmitteln eine hochbrisante Mischung ergibt. Zur Vermeidung der bei einer Detonation dieser Größenordnung unausweichlichen Personen- und/oder Sachschäden ist zu empfehlen die Oxidation und Hydrolyse so langsam wie möglich durchzuführen. Dies kann sehr einfach dadurch realisiert werden, indem das Reaktionsgefäß nach Erwärmung des Reaktionsgemisches auf ca. -30 °C geöffnet wird und das Gemisch unter Rühren über Nacht selbstständig auf RT erwärmt. Durch eindiffundierenden Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit wird sowohl eine vollständige oxidative Kupplung als auch eine teilweise Hydrolyse erreicht, so dass das Gemisch völlig gefahrlos aufgearbeitet werden kann.

Die Literaturlausbeute der KUMADA-Kupplung (Schema 23) wird mit lediglich 24 % angegeben. In der Praxis konnte eine Ausbeute von 17 % nicht überschritten werden. Unter Berücksichtigung, dass in einem zweiten Syntheseschritt noch die Metoxy-Gruppen entschützt werden müssen scheint diese Synthese wenig lukrativ, lieferte jedoch bislang die einzigen verwertbaren Ergebnisse. Ein analoger Ansatz wurde in Dimethoxyethan durchgeführt, um durch die höhere Reaktionstemperatur eine höhere Ausbeute zu erzielen. Nach der Aufarbeitung und Auswertung der NMR-Daten wurde jedoch ersichtlich, dass bmpbipy **26** nur in Spuren entstanden war. Zugleich konnte ein Großteil des eingesetzten 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridins **25** zurückgewonnen werden, da die gewünschte Reaktion ausgeblieben war. Auch eine Darstellung über eine SUZUKI-Kupplung<sup>[189]</sup> von Dibutyl(2-methoxyphenyl)borat **27**<sup>[190]</sup> mit 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin **25** in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplung in THF gelang außerordentlich

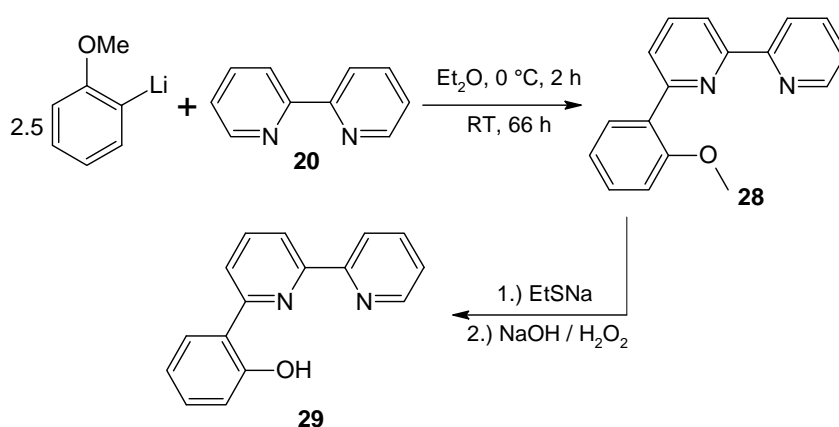
schlecht (Schema 24). Nach aufwändiger säulenchromatographischer Reinigung konnte in geringer Ausbeute ein Produkt erhalten werden, bei dem es sich jedoch nicht um die Ligandvorstufe **26** handelte. Eine zweite SUZUKI-Kupplung wurde in Dimethoxyethan als Lösungsmittel durchgeführt, jedoch führte diese Reaktion ebenfalls nicht zum Erfolg. In Anbetracht dessen, dass bereits die Synthese von Dibutyl(2-methoxyphenyl)borat **27**, ausgehend von 2-Methoxyphenyllithium und Tributylborat, mit maximal 16 % Ausbeute gelang, wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.



**Schema 24:** Versuchte Synthese von 6,6'-Bis(2-methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin **26** durch SUZUKI-Kupplung.

In einer Patentvorschrift wird ein Syntheseweg zur Darstellung von **26** über zwei nacheinander abfolgende TSCHITSCHIBABIN-Reaktionen beschrieben, bei welcher zunächst 6-(2-Methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin **28** (mpbipy) generiert wird um dieses im Anschluss zu 6,6'-(2,2'-Methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin **26** umzusetzen.<sup>[191]</sup> Für beide Einzelreaktionen werden dabei Ausbeuten von je ca. 46 % angegeben. Versuche, im Arbeitskreis diesen Ansatz zu reproduzieren, scheiterten bislang. Ausgehend von den Erfahrungen mit Phenanthrolin-Derivaten wurden dazu Reaktionen von *o*-Lithioanisol mit 2,2'-Bipyridin **20** durchgeführt um über eine TSCHITSCHIBABIN-Reaktion die Methoxyphenyl-Gruppen einzuführen. Interessanterweise existiert eine Veröffentlichung von ROBERTS *et al.* aus dem Jahr 1946 in der 6,6'-(2,2'-Methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin **26** scheinbar erfolgreich durch einen gleichzeitigen, zweiseitigen Angriff von *o*-Lithioanisol an 2,2'-Bipyridin **20** synthetisiert werden konnte.<sup>[192]</sup> Dort wurde **26** auch zum 6,6'-(2,2'-Hydroxyphenyl)-2,2'-bipyridin  $\text{H}_2(\text{bpbipy})$  umgesetzt, jedoch konnte dies hier nicht bestätigt werden. In Übereinstimmung mit dem Patent wurde beobachtet, dass unabhängig von den eingesetzten Äquivalenten an *o*-Lithioanisol zunächst nur die monosubstituierte Verbindung erhalten wird und Unterschiede nur in den Ausbeuten zu verzeichnen sind. Wie bei den obigen Umsetzungen mit Phenanthrolin wurde zunächst *o*-Lithioanisol ausgehend von *o*-Bromanisol und Lithiumpulver in Diethylether dargestellt. Um eine höhere Reaktionstemperatur bei der TSCHITSCHIBABIN-Reaktion zu erreichen, wurde auch hier als Lösungsmittel Toluol verwendet, und das Reaktionsgemisch jeweils mindestens 6 h am Rückfluss gehalten. Die abschließende oxidative Rearomatisierung erbrachte sowohl mit Mangandioxid als auch Kaliumpermanganat nach Aufarbeitung meist nur in Spuren das monosubstituierte Produkt.

Insgesamt zeichnete sich die Patentvorschrift bereits bei der Synthese von 6-(2-Methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin **28** durch eine sehr eingeschränkte Reproduzierbarkeit aus. In seltenen Fällen und bei kleinen Ansätzen konnten innerhalb des Arbeitskreises wohl vertretbare Ausbeuten erreicht werden, jedoch kann dies an dieser Stelle weder reproduziert noch bestätigt werden. Auch hier ergab sich eine deutliche Verbesserung durch die Verwendung des aus *o*-Bromanisol und *n*BuLi gewonnenen und sauber isolierten *o*-Lithioanisols, da mit diesem **28** mehrfach mit einer Ausbeute von über 95 % in sehr hoher Reinheit synthetisiert werden konnte. Als Entschützungsreagenz dienen auch hier Thiolat-Verbindungen. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung konnte 6-(2-Hydroxyphenyl)-2,2'-bipyridin **29** in hoher Reinheit erhalten werden (Schema 25).

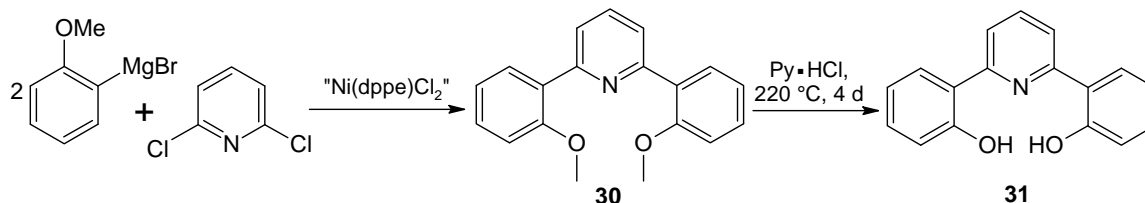


**Schema 25:** Darstellung von 6-(2-Methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin **28** (mpbipy) über eine TSCHITSCHIBABIN-Reaktion<sup>[191]</sup> und anschließende Entschützung zu 6-(2-Hydroxyphenyl)-2,2'-bipyridin **29** (pbipy).

Ungeklärt ist bislang, ob eine zweite TSCHITSCHIBABIN-Reaktion mit dem reinen *o*-Lithioanisol zu vergleichbaren Ausbeuten wie die KUMADA-Kupplung an 6,6'-Bis(2-methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin **26** führt. Die Synthese von 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin **25** würde entfallen und es müsste kein teurer Katalysator verwendet werden.

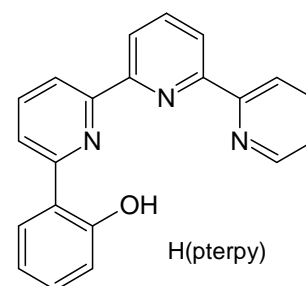
Um die verfügbaren Ligandstrukturen mit zu SCHIFF-Basen analogen Verbindungen zu ergänzen wurde 2,6-Bis(2-hydroxyphenyl)pyridin **31** ( $H_2(bppy)$ ) als ein tridentates Analogon über einen zweistufigen Syntheseweg dargestellt.<sup>[193]</sup> In der ersten Stufe wurde *o*-Bromanisol mit Magnesium zum Grignard-Reagenz umgesetzt und daraus über eine Nickel-katalysierte KUMADA-Kupplung mit 2,6-Dichlorpyridin zunächst 2,6-Bis(2-methoxyphenyl)pyridin **30** dargestellt. Durch konsequentes Aufarbeiten der Mutterlauge kann das Produkt mit einer Ausbeute von 95 % erhalten werden. Im zweiten Syntheseschritt erfolgte die Entschützung der Methoxygruppe mit Pyridiniumhydrochlorid. Obwohl für diese Entschützung in der Literatur hohe Ausbeuten angegeben werden, konnte dabei lediglich eine Ausbeute von maximal 17 % erreicht werden (Schema 26). Durch die Verwendung von 3-Methylpyridiniumhydrochlorid als

Spaltungsreagenz und extrem hohe Reaktionstemperaturen ( $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) konnte die Ausbeute in einer Vergleichsreaktion deutlich erhöht werden, jedoch gelang dies nur in sehr kleinem Maßstab. Aus Umsetzungen mit den bislang erfolgreich eingesetzten Thiolat-Reagenzien konnte an dieser Stelle in keinem Fall Produkt gewonnen werden.



**Schema 26:** Darstellung von 2,6-Bis(2-methoxyphenyl)pyridin **30** durch eine KUMADA-Kupplung und Entschützung zum 2,6-Bis(2-hydroxyphenyl)pyridin **31** ( $\text{H}_2(\text{bppy})$ ).<sup>[193]</sup>

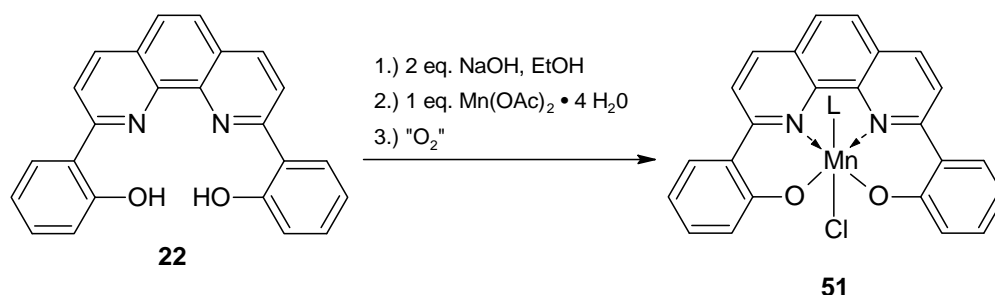
Als ein weiteres noch nicht literaturbekanntes Molekül wurde versucht 6-(2-Hydroxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin  $\text{H}(\text{pterpy})$  (Abbildung 64) ausgehend von Terpyridin darzustellen. Versuche das dafür benötigte Terpyridin darzustellen ergaben, dass die in der Literatur beschriebenen Synthesen bei hohem präparativen und zeitlichen Aufwand nur zu einer geringen Ausbeute an Terpyridin führen.<sup>[194]</sup> Daher wurde auf die Synthese von Terpyridin verzichtet und kommerziell erworbenes eingesetzt. Analog zur Synthese von 6-(2-Hydroxyphenyl)-2,2'-bipyridin **29** sollte  $\text{H}(\text{pterpy})$  in einer zweistufigen Synthese durch eine TSCHITSCHIBABIN-Reaktion und eine anschließende Entschützung der Methoxygruppe dargestellt werden. Die ersten Ansätze, in denen in-situ generiertes *o*-Lithioanisol mit 2,2':6',2''-Terpyridin in Toluol umgesetzt wurde, misslangen dabei genauso wie die vorhergegangenen Versuche mit Bipyridin. Angespornt von den guten Synthesergebnissen zur Darstellung von **29** wurde versucht  $\text{H}(\text{pterpy})$  ebenfalls mit dem wesentlich reineren *o*-Lithioanisol bei Raumtemperatur in Diethylether darzustellen. Die Reaktion führte letztendlich in geringen Mengen zum gewünschten 6-(2-Methoxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin, welches zwar NMR-spektroskopisch nachgewiesen, jedoch nicht völlig rein isoliert werden konnte. Problematisch bleibt primär, dass bisher immer nur sehr kleine Ansätze durchgeführt werden konnten, da die Kosten für das kommerziell erworbene Terpyridin sehr hoch sind. Langfristig sollte daher nach einer praktikablen Synthese von 2,2':6',2''-Terpyridin gesucht werden.



**Abbildung 64**

#### 4.2.2 Komplexsynthesen

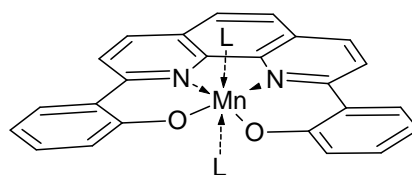
Die Darstellung von  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bpphen})(\text{Cl})]$  **51** erfolgte in strenger Anlehnung an die Literatur. Dazu wird in ethanolischer Lösung zunächst der Ligand 2,9-(2,2'-Bishydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin **22** vorgelegt, mit einer Base wie NaOH deprotoniert, in das entsprechende Dinatriumsalz überführt und mit  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  zum Mangan(II)-Präkursor umgesetzt. Im Anschluss erfolgt dann in Anwesenheit von LiCl die aerobe Oxidation zum Mangan(III)-Komplex.<sup>[111]</sup>



**Schema 27:** Darstellung von **51** gemäß ROUTIER *et al.*<sup>[111a]</sup>

Die in der Literaturvorschrift angegebene Ansatzgröße bezieht sich dabei auf die Synthese des Komplexes in Milligramm-Mengen und muss hier mindestens um den Faktor fünf bis zehn vergrößert werden, um für bleichrelevante Untersuchungen ausreichend Substanz erzeugen zu können. Interessanterweise ist der Komplex in nahezu allen gängigen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Lediglich in kurzketigen Alkoholen scheint eine sehr geringe Löslichkeit vorhanden zu sein, jedoch scheiterten bislang alle Versuche Einkristalle zu gewinnen.

Entsprechende Versuche aus **22** den Mn(II)-Komplex zu isolieren wurden in Methanol durchgeführt. Durch Umsetzung des Liganden, unter Zusatz von Alkalimetallbasen, mit  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wird ein orangefarbener pulveriger Feststoff erhalten, welcher direkt aus der Reaktionslösung anfällt und dem Komplex  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bpphen})(\text{L})_2]$  **52** entspricht (L = Lösungsmittel, vgl. Abbildung 65). Im Massenspektrum sind keine gravierenden Verunreinigungen erkennbar, jedoch kann dies Elementaranalytisch nicht bestätigt werden, da voraussichtlich noch anfallendes  $\text{KBF}_4$  anteilig enthalten ist. Aufgrund der auch hier sehr schlechten Löslichkeit der Verbindung scheiterten hier bislang alle Versuche einer weiteren Aufreinigung. Es konnten keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle gewonnen werden. Versuche die verwendeten



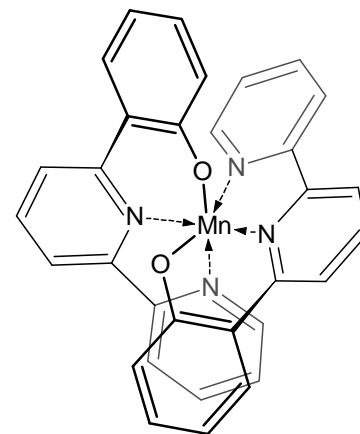
**Abbildung 65:** Vermutliche Strukturformel von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bpphen})(\text{L})_2]$  **52**. L = Lösungsmittel.



Alkalimetallhydroxide durch Basen wie z.B. Triethylamin zu ersetzen führten zu keinen reproduzierbaren Resultaten.

Die Umsetzungen von 6-(2-Hydroxyphenyl)-2,2'-bipyridin **29** erfolgten zunächst in ethanolischer Lösung unter Zugabe von Hilfsbasen wie Pyridin oder Triethylamin. Bei der anschließenden Zugabe von  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  bilden sich dabei je nach Verdünnung zunächst orange-rote Lösungen oder Suspensionen die jedoch zügig dunkler werden und eine dunkelbraune Farbe annehmen. Werden die

Lösungen direkt nach der Umsetzung von Lösungsmittel befreit verbleibt ein gelb-orangefarbener Feststoff welcher gemäß ESI-Massenspektrometrie den Komplex  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pbipy})_2]$  **53** enthält (vgl. Abbildung 66), jedoch zwangsweise noch mit sämtlichen Reaktionsrückständen, insbesondere der Salzlast, verunreinigt ist. Deutlich angenehmer gestaltete sich die Umsetzung von **29** mit  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in methanolischer Lösung unter Verwendung von Triethylamin. Eine Deprotonierung mit



**Abbildung 66:** Vermutliche Strukturformel von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pbipy})_2]$  **53**.

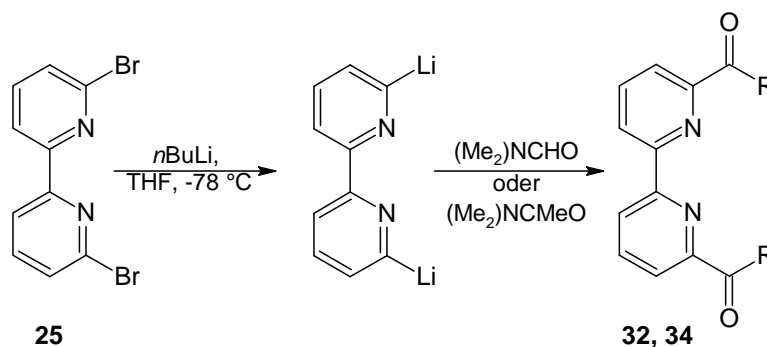
Alkalimetallhydroxiden ist an dieser Stelle eher ungünstig, da dann die in Alkoholen eher mäßig löslichen Salze  $\text{NaBF}_4$  bzw.  $\text{KBF}_4$  entstehen und die Aufreinigung erschweren. Der Komplex ist in Methanol nur sehr begrenzt löslich und fällt bereits während der Reaktion als gelb-oranger Feststoff an, welcher direkt aus der Reaktionssuspension abgetrennt werden kann. Interessanterweise unterbleibt bei der Verwendung von  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  die zuvor beobachtete, sofortige Braunfärbung des Gemisches. Durch Waschen des Feststoffes mit Methanol und THF können die Salze ( $\text{HNEt}_3\text{BF}_4$ ) großteils ausgewaschen werden. Der Komplex **53** fällt nach Trocknen im Feinvakuum nahezu quantitativ als oranges Pulver an, welches jedoch an der Luft langsam nachdunkelt und eine beige-braune Farbe annimmt. Versuche die erhaltenen Feststoffe durch Kristallisation weiter aufzureinigen und für die Röntgenstrukturbestimmung geeignete Einkristalle zu erhalten schlugen bislang fehl.



## 4.3 Bisglyoxime

### 4.3.1 Ligandsynthesen

Bisglyoxime mit einem Bipyridin-Rückgrat sind weitgehend unbekannt. Lediglich das 6,6'-Bisacetyloxim-2,2'-bipyridin **35** ( $H_2(baobipy)$ ) wurde erst kürzlich von SENGÜL *et al.* zur Komplexierung der Metalle Cu, Pt und Pd eingesetzt.<sup>[118]</sup> Als Zwischenstufen treten bei der Synthese 6,6'-Bisformyl-2,2'-bipyridin **32** (bfbipy) und 6,6'-Bisacetyl-2,2'-bipyridin **34** (babipy) auf. Aufgrund der reaktiven Carbonylgruppe sind diese Moleküle in dieser Form gut geeignet zum Aufbau größerer Ligandsysteme, wie beispielsweise dem Sexipyridin.<sup>[195]</sup> Die Synthese verläuft nach einem, von HOLM *et al.* etablierten, gemeinsamen Schema (Schema 28).<sup>[188a]</sup> Zunächst wird aus 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin **25** bei tiefen Temperaturen mit *n*BuLi-Lösung das 6,6'-Dilithio-2,2'-bipyridin generiert und anschließend mit *N,N*-Dimethylformamid bzw. *N,N*-Dimethylacetamid zu den entsprechenden 6,6'-Diacetyl/Diformyl-2,2'-bipyridin **32/34** umgesetzt (Schema 28). Die Ausbeuten sind bei dieser Reaktionsführung leider nicht befriedigend (22 % bzw. 37 %).

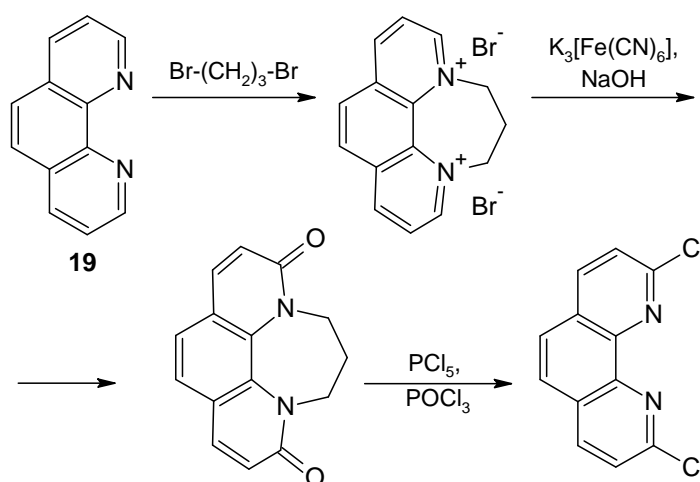


**Schema 28:** Synthese der Bisformyl- bzw. Bisacetyl-Bipyridin-Derivate ( $R = H, Me$ ).<sup>[188a]</sup>

Durch anschließende Umsetzung mit Hydroxylammoniumhydrochlorid ( $NH_2OH \cdot HCl$ ) und einer geeigneten Base sollen die vierzähligen Liganden 6,6'-Bisformyloxim-2,2'-bipyridin **33** ( $H_2(bfobipy)$ ) und 6,6'-Bisacetyloxim-2,2'-bipyridin **35** ( $H_2(baobipy)$ ) erhalten werden.<sup>[vgl. 105,117,188]</sup> Diese Reaktion führte in ethanolischer Lösung und einem Überschuss Pyridin mit 6,6'-Bisacetyl-2,2'-bipyridin **34** in mäßigen Ausbeuten zum 6,6'-Bisacetyloxim-2,2'-bipyridin **35**. Überraschenderweise konnte unter identischen Bedingungen das 6,6'-Bisformyloxim-2,2'-bipyridin **33** nicht erhalten werden. Aus den durchgeführten Umsetzungen konnte jeweils nur das eingesetzte Edukt zurückgewonnen werden.

Diese eher unbefriedigenden Resultate erfahren eine drastische Verbesserung durch die Verwendung von Alkalimetallhydroxiden als Base, da damit die Synthese von **33** in mäßigen Ausbeuten gelingt. Die Umsetzung zu **35** erfährt dadurch keine deutliche Ausbeutesteigerung, jedoch wird dabei dann direkt das Dinatriumsalz des Liganden isoliert. Ein alternativer Zugangsweg zu 6,6'-Bisacetyloxim-2,2'-bipyridin **35** ( $H_2(\text{baobipy})$ ) wurde von SENGÜL *et al.* ausgehend von 2,2'-Bipyridin beschrieben.<sup>[118]</sup> Da die eigenen praktischen Arbeiten zum Zeitpunkt dieser Veröffentlichung jedoch schon abgeschlossen waren, wird darauf nicht näher eingegangen.

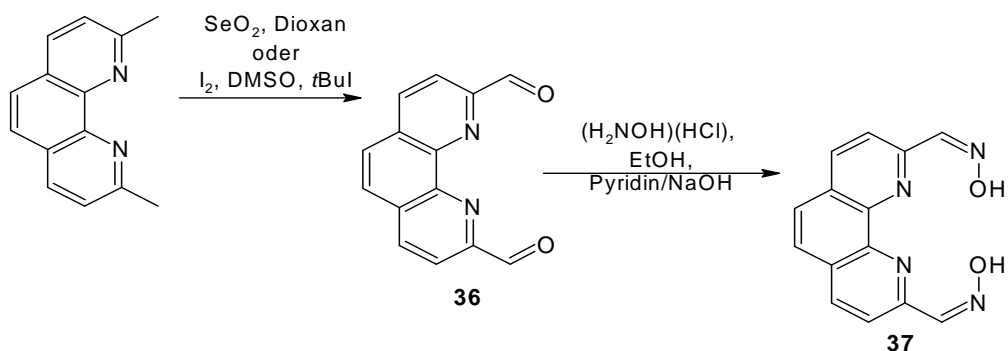
In Analogie zu den Bipyridin-Derivaten wurde nach Möglichkeiten gesucht diese mit einem Phenanthrolin-Rückgrat zu synthetisieren. Ein Problem dabei ergibt sich aus der eingeschränkten Verfügbarkeit entsprechender Edukte. Auch hier ist das entsprechende 2,9-Dibromo- bzw. 2,9-Dichlorophenanthrolin im Handel nicht verfügbar und müsste im Vorfeld synthetisiert werden. Ein möglicher Zugangsweg zu 2,9-Dichlorophenanthrolin ist erst 1990 von YAMADA *et al.* ausgehend vom unsubstituierten Phenanthrolin **19** vorgestellt worden (Schema 29).<sup>[196a]</sup> Im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren in welchen die Chlorierung schrittweise erfolgt und somit einen noch höheren präparativen Aufwand bedingt,<sup>[196b]</sup> gelingt dort die simultane Einführung zweier Chlorid-Substituenten. Auch wenn dies eine deutliche Verbesserung gegenüber der klassischen Methodik ist, verbleibt als Handikap, dass die gesamte Reaktionsabfolge weiterhin drei Syntheseschritte umfasst und ausgehend von Phenanthrolin **19** mit nur einer Gesamtausbeute von 17 % beschrieben wird.



**Schema 29:** 2,9-Dichlorophenanthrolin-Synthese nach YAMADA.<sup>[196a]</sup>

In Anbetracht des Syntheseaufwandes erschien dieser Weg in Kombination mit den zu erwartenden geringen Ausbeuten nicht besonders ansprechend, insbesondere da mindestens zwei weitere Syntheseschritte bis zu den gewünschten Ligandstrukturen notwendig wären. Daher

wurde eine Syntheseroute gewählt, die von Neocuproin ausgehend 1,10-Phenanthrolin-2,9-bisformyloxim **37** ( $\text{H}_2(\text{bfophen})$ ) zugänglich macht (Schema 30). Dazu wird Neocuproin zunächst zum 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd **36** oxidiert und dieses im Anschluss mit Hydroxylammoniumhydrochlorid umgesetzt. Diese Strategie wurde bereits von ANGELOFF *et al.* angewendet und lieferte die Zielstruktur in akzeptablen Ausbeuten (Kap. 3.4.2).<sup>[117]</sup> Dort wurde 1,10-Phenanthrolin-2,9-bisformyloxim **37** bereits als Ligand für die zweiwertigen Übergangsmetalle Zn, Cu, Cd, Co und Ni eingesetzt und untersucht. Für den Oxidationsschritt wird dort eine Methode verwendet, welche ursprünglich für die Oxidation von Methylgruppen zu Formylgruppen an Heterocyclen unter Verwendung von Iod in DMSO beschrieben wurde.<sup>[197]</sup> Die einzige beschriebene Alternative dazu stellt die Oxidation von Neocuproin mit Selendioxid in Dioxan dar.<sup>[198]</sup> Dabei stellt laut ANGELOFF *et al.* eines der Hauptprobleme die Aufreinigung des Produktes dar, da anscheinend Selenreste nur sehr schwer abgetrennt werden können. Dies konnte hier nicht bestätigt werden, da die Oxidation mit Selendioxid sowohl deutlich höhere Ausbeuten, als auch relativ sauberes Produkt lieferte. Es kann sogar gegenteilig behauptet werden, dass die Aufarbeitung der mit Selendioxid oxidierten Substanz deutlich angenehmer ist als die der mit Iod oxidierten Verbindung. Als Grund hierfür ist insbesondere die wässrige Aufarbeitung des DMSO-haltigen Reaktionsgemisches nach der Oxidation mit Iod zu nennen. Die folgende Umsetzung von 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd **36** mit Hydroxylammoniumhydrochlorid in Ethanol gelingt in guten Ausbeuten unter Verwendung von Pyridin und/oder Alkalimetallhydroxiden als Base.



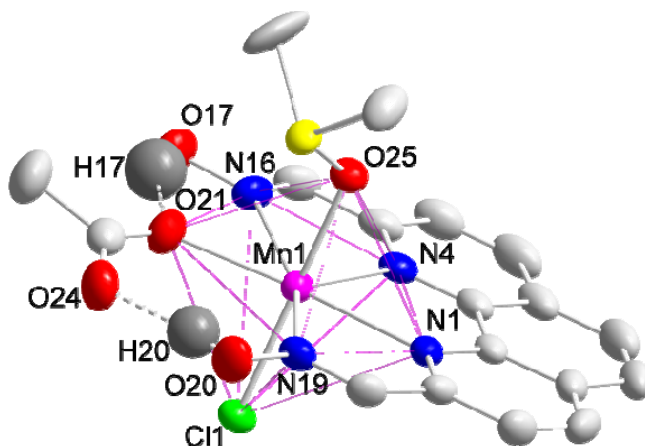
**Schema 30:** Synthese von 1,10-Phenanthrolin-2,9-bisformyloxim **37** ( $\text{H}_2(\text{bfophen})$ ).<sup>[117]</sup>

#### 4.3.2 Komplexsynthesen

Die Darstellung der entsprechenden Bisacetyloxim-/Bisformyloxim-Komplexverbindungen erwies sich als deutlich problematischer als zunächst vermutet. Einerseits ist es auch hier aufgrund der eingeschränkt durchführbaren NMR-Analytik bei Mangan-Verbindungen (vgl. Kap. 4.1.3) insbesondere während und direkt nach einer Umsetzung nahezu unmöglich eine Reaktionskontrolle durchzuführen oder ein definitives Reinheitskriterium zu gewinnen. Andererseits werden die bereits bekannten Probleme durch das extrem schlechte Löslichkeitsverhalten von sowohl den eingesetzten Ligandverbindungen als auch den generierten Komplexverbindungen ergänzt. Die eingesetzten Liganden sind, mit Ausnahme von DMSO und DMF, in nahezu allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Dies gilt auch für die erhaltenen Komplexe, welche insbesondere in polar-protischen Lösungsmitteln nicht löslich sind. Aus allen Umsetzungen mit Mangan(II)-Präkursoren wurden stets dunkelorange Verbindungen gewonnen die im Allgemeinen nur in DMSO/DMF eine sehr begrenzte Löslichkeit zeigen. In Lösung neigen diese dazu sich zu zersetzen, wobei die Zersetzungsprodukte gemäß der uneinheitlichen Analytik inhomogen zu sein scheinen. Entsprechende Umsetzungen mit Mangan(III)-Präkursoren führen in der Regel zu dunkelgrünen Produkten die als Feststoff schwarz erscheinen. Diese sind im Gegensatz zu den Mn(II)-Verbindung jedoch teilweise relativ gut in polaren, chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich und zeigen an der Luft oder in Lösung keinerlei optisch wahrnehmbare Veränderung, wobei die Identifikation der Produkte jedoch nur unbefriedigend gelingt.

Die Gewinnung von Einkristallen gelang nur in einem Fall. Bei besagter Verbindung handelt es sich um den Komplex  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2(\text{bfophen}))(\text{OAc})(\text{dmsO})(\text{Cl})] \cdot \text{DCM}$  **56**. Dieser entsteht bei der Umsetzung von 1,10-Phenanthrolin-2,9-bisformyloxim **37** mit einem Äquivalent  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in heißem DMSO. Die Reaktion verläuft scheinbar unvollständig, da unabhängig von der Menge verwendeten Lösungsmittels und Temperatur ungelöste Reste im Reaktionsgemisch verbleiben. Diese werden abgetrennt und durch Eindiffusion von Dichlormethan in die Mutterlauge entstehen fein verteilt an der Gefäßwandung nach mehreren Tagen kleine Mengen dunkelgelber Prismen, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Leider stellt diese kleine Menge kristalliner Verbindung gleichzeitig auch die Gesamtausbeute dar und genügt gerade um analytische Belange abzudecken. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 67 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und entsprechende Bindungswinkel finden sich in Tabelle 18. Versuche, die Reaktion im größeren Maßstab zu

reproduzieren scheiterten bislang, was unter anderem auch auf die geringen Mengen an verfügbarem  $\text{H}_2(\text{bfophen})$  **37** zurückzuführen ist. Durch die Zugabe von DCM zu der verbleibenden Mutterlauge können zwar größere Mengen eines gelblichen Feststoffes ausgefällt werden, jedoch ist dieser gemäß Massenspektrometrie und Elementaranalyse sehr stark verunreinigt.



**Abbildung 67:** Kristallstruktur von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2(\text{bfophen}))(\text{OAc})(\text{dmsO})(\text{Cl})] \cdot \text{DCM}$  **56**. Die Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Fehlordnungen, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden zwecks Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 18:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2(\text{bfophen}))(\text{OAc})(\text{dmsO})(\text{Cl})]$  **56**.

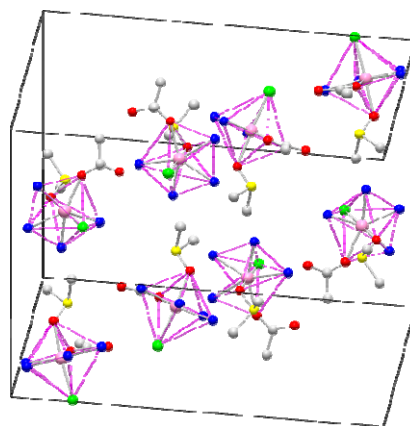
d/Å		$\alpha/^\circ$	
Mn1-N1	2.334(2)	N1-Mn1-N4	68.8(7)
Mn1-N4	2.352(2)	N1-Mn1-N19	66.3(7)
Mn1-N16	2.424(2)	N4-Mn1-N16	65.1(8)
Mn1-N19	2.463(2)	N16-Mn1-O21	71.1(8)
Mn1-O21	2.272(2)	N19-Mn1-O21	88.0(8)
Mn1-O25	2.182(2)	N1-Mn1-O25	85.0(7)
Mn1-Cl1	2.465(8)	N1-Mn1-Cl1	94.2(5)
H20-O24	1.712(4)	O25-Mn1-Cl1	176.8(5)
H17-O21	1.856(5)	N16-O21-N19	105.3(1)
O20-O24	2.536(3)	O21-N16-N4	107.9(1)
O17-O21	2.627(3)	O21-N19-N1	97.8(9)
		N16-N4-N1	113.8(0)
		N19-N1-N4	115.1(9)

Es handelt sich hier um eine höchstinteressante Struktur, denn die realisierte Koordination ist selbst für Mangan - dem „Chamäleon“ der Übergangsmetalle - recht ungewöhnlich. Das Koordinationspolyeder um Mangan bildet eine leicht verzerrte pentagonale Bipyramide. Für eine solche Koordination sind generell nur wenige Beispiele bekannt, und insbesondere für Mangan(II)-Komplexe wird dies nur für wenige Ausnahmen mit Phenanthrolin- oder Terpyridin-Liganden, SCHIFF-basische salenartige Liganden und makrozyklischen Liganden beobachtet.<sup>[199,200,201]</sup> Die Äquatorialebene wird von den zwei Stickstoffatomen des Phenanthrolin-Gerüsts, den zwei Stickstoffatomen der Oxim-Gruppen und einem Sauerstoffatom einer Acetat-Gruppe aufgespannt. Die Apicalen Positionen werden von dem Sauerstoffatom eines DMSO-Moleküls und - überraschenderweise - von einem Chloratom okkupiert. Anhand der Kristallstruktur wird die Vermutung bestätigt, dass  $\text{Mn}^{2+}$  als relativ weiches Kation bevorzugt von den Stickstoffatomen des Liganden koordiniert wird (Kap. 3.4.2). Als hinreichende Vergleichswerte wird die durchschnittliche Mangan-Stickstoff-Bindungslänge von ORPEN *et al.*<sup>[178]</sup> für SCHIFF-Basen mit durchschnittlich 2.163 Å und für chelatisierendes 1,10-Phenanthrolin **19** allgemein mit 2.106 Å angegeben. Hingegen ergibt sich ein Werte von durchschnittlich 2.237 Å für entsprechende literaturbekannte  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{phen})_3$ -Komplexe.<sup>[202]</sup> Das äquatoriale Pentagon ist in Richtung der Acetat-Gruppe leicht verzerrt. Dies ergibt sich zunächst aus der mit 2.272 Å diesseitigen langen Mangan-Sauerstoff-Bindung (Mn1-O21) und dem extrem langen Mangan-Stickstoff-Bindungsabständen (2.424 Å; 2.463 Å) zu den Oxim-Stickstoffatomen (N16, N19). Dementsprechend ist der Innenwinkel des Pentagons auf dieser Seite im Vergleich zum Ideal von 108° auf 105.29° verkleinert (N16-O21-N19). Auffällig ist weiterhin, dass beide Sauerstoffatome der Acetatgruppe sich in einer Erweiterung der Äquatorialebene befinden. Offensichtlich wird dies primär durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Acetat-Sauerstoffatomen und den Wasserstoffatomen der Oxim-Gruppen bedingt. Diese Wasserstoffbrückenbindungen sind gemäß der O-O-Abstände als mittelstark einzustufen.<sup>[203]</sup> Dabei ist der Abstand O20-O24 im Vergleich zu O17-O21 leicht verkleinert und somit ist dort die Wasserstoffbrückenbindung leicht stärker ausgeprägt. Es ist erkennbar, dass sich dadurch sozusagen O24 zwischen O21 und N19 drängt und somit O21 in Richtung N16 verschoben wird. Deutlich erkennbar ist dies sowohl an der mit ~2.73 Å deutlich kleineren Distanz zwischen O21 und N16 gegenüber ~3.29 Å zwischen O21 und N19, als auch an dem dadurch deutlich verkleinerten Pentagon-Innenwinkel (O21-N19-N1). Auf der Seite des Phenanthrolin-Gerüsts sind die Mangan-Stickstoff-Bindungsabstände deutlich kleiner und die Innenwinkel des Pentagons dementsprechend aufgeweitet. Insgesamt sind die Mangan-Stickstoff-Bindungen mit 2.33-2.46 Å ungewöhnlich lang, was auf die relativ starre



Ligandgeometrie zurückzuführen ist. Die Fixierung der Acetat-Gruppe und die damit einhergehende Verzerrung des Pentagons spiegeln sich auch in den Bindungswinkeln zum Zentralatom wieder. Lediglich der Winkel N16-Mn1-O21 entspricht annähernd dem Ideal von  $72^\circ$ , während die Winkel N1-Mn1-N4, N1-Mn1-N19 und N4-Mn1-N16 deutlich verkleinert sind und der Winkel N19-Mn1-O21 stark aufgedehnt ist. Die Herkunft des apicalen Chloratoms konnte bislang nicht befriedigend aufgeklärt werden. Eine naheliegende Vermutung ist, dass Verunreinigungen, durch das bei der Darstellung von  $\text{H}_2(\text{bfophen})$  verwendete Hydroxylammoniumhydrochlorid, als Chloridquelle in Frage kommen.

Die Verbindung **56** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbc a$ . Es befinden sich acht Komplexmoleküle in der Elementarzelle ( $Z = 8$ ) sowie acht Moleküle Dichlormethan, welches der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt ist (Abbildung 68).



**Abbildung 68:** Elementarzelle von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2(\text{bfophen}))(\text{OAc})(\text{dmsO})(\text{Cl})] \cdot \text{DCM}$  **56**. Zur Übersichtlichkeit beschränkt auf Koordinationspolyeder.

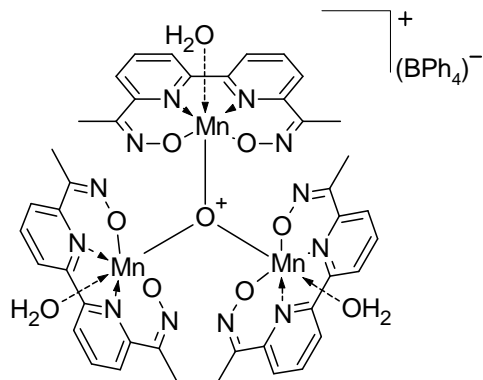
Die Reaktion von 6,6'-Bisacetyloxim-2,2'-bipyridin **35** mit  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OAc})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  gelingt durch Vereinigung von Lösungen der Edukte in DMSO, jedoch ist das Entfernen des Lösungsmittels im Anschluss sehr problematisch. Daher wird der Ligand **35** als Suspension in Methanol vorgelegt und mit einem leichten Überschuss Triethylamin versetzt, welches zunächst die Deprotonierung der Hydroxy-Gruppen der Oxim-Einheiten unterstützen und während der Reaktion aus den Acetat-Anionen des Mangan(III)-Präkursors entstehende Essigsäure binden soll. Um dem sich zu bildenden Komplex ein möglichst schwach koordinierendes Anion zur Verfügung zu stellen wird auch im leichten Überschuss Natriumtetraphenylborat zugegeben und zum Rückfluss erhitzt. Zu der resultierenden, leicht gelblichen Suspension wird dann im Anschluss ein äquimolare Menge  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OAc})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  suspendiert in Methanol zugetropft und das Gemisch weitere 10 min am Rückfluss gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird abzentrifugiert und die gelbbraune überstehende Lösung vom abgeschiedenen dunkelgrünen Feststoff abgetrennt.

Um im Feststoff noch enthaltene Salzlast abzutrennen wird dieser in Wasser aufgenommen und diese Suspension so lange mit kleinen Mengen Dichlormethan extrahiert bis dieses sich nur noch kaum merklich verfärbt (ca. 25 Mal). Die vereinigten Dichlormethanphasen werden über Molsieb 4Å vorgetrocknet, von Lösungsmittel befreit und der zurückbleibende dunkelgrüne Feststoff weitere zwei Mal in wenig EtOH aufgenommen und im Feinvakuum zur Trockene eingeeengt um verbleibende Wasserspuren azeotrop zu entfernen. Nach Gefriertrocknung wird der Komplex als grünschwarzes Pulver erhalten.

Bei vorangegangenen Versuchen, welche in DMSO oder DMF durchgeführt wurden, bestand neben der Problematik des unangenehm zu entfernenden Lösungsmittels ein weiteres Problem darin, dass das Produkt begrenzt in diesen löslich ist und somit nicht direkt aus der Reaktionslösung abgetrennt werden kann. Des Weiteren wurde teilweise auf einen Anionenaustausch verzichtet oder anstelle eines Tetraphenylborats ein Hexafluorophosphat eingesetzt (Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat). Reaktionen ohne Anionentausch führten dabei voraussichtlich zum entsprechenden Acetato-Komplex. Dabei sind die aus diesen Reaktionen gewonnenen Rückstände zu uneinheitlich und auch in Dichlormethan unlöslich, wodurch eine Aufreinigung und entsprechende Analytik stark erschwert ist. Bei der Verwendung von Ammoniumhexafluorophosphat wird der entsprechende Hexafluorophosphato-Komplex erhalten was sich anhand der relativ sauberen Massenspektren bestätigt, jedoch ist dieser im Vergleich zu den Tetraphenylboraten auch deutlich schlechter löslich in chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Insgesamt war die erhaltene Analytik zunächst widersprüchlich, da diese mit einer zunächst erwarteten mononuklearen 1:1-Spezies nicht vereinbar war. Die Anwesenheit und der weitestgehend vollständige Austausch der Anionen, welcher sich massenspektroskopisch bestätigen ließ, schloss dabei die Bildung multinuklearer, acetatverbrückter Spezies aus, welche für Mangan hinreichend bekannt sind (Kap. 3.4.1, Kap. 4.4.1). Ein Vergleich naheliegender Möglichkeiten führte in Kombination einer genauen Betrachtung der sich in den ESI-Massenspektren ergebenden Signalmuster zu einer überraschenden Erkenntnis. Von  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OAc})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ist bekannt, dass dieses nur formal der Formel  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OAc})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  entspricht, jedoch in Form eines basischen Oxoacetates vorliegt.<sup>[204]</sup> In diesem sind drei Manganatome über ein gemeinsames Sauerstoffatom zentral verbrückt, sechs Acetat-Gruppen verbrücken die Manganatome ringförmig und zwei Essigsäuremoleküle sowie ein Wassermolekül besetzen die äußeren Koordinationsstellen der Manganatome. Der monokationische Komplex besitzt das verbliebene der insgesamt neun Acetat-Moleküle als Gegenion. Demnach wird  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OAc})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  realistischer durch

$[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu\text{-O})(\text{OAc})_6(\text{HOAc})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{OAc})$  beschrieben. Das Konzept einer gemeinsamen Verbrückung über ein gemeinsames Sauerstoffatom scheint auch hier realisiert worden zu sein. Wird angenommen, dass dies der Fall ist und werden je zwei verbrückende Acetat-Gruppen durch ein Ligandmolekül ersetzt ergibt sich insgesamt ein monokationischer Komplex, welcher, zusammen mit einem Tetraphenylborat-Anion, die bei der Reaktion gebildete Verbindung repräsentiert. Die



**Abbildung 69:** Postulierte Strukturformel von  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu\text{-O})(\text{baobipy})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{BPh}_4)$  **54**.

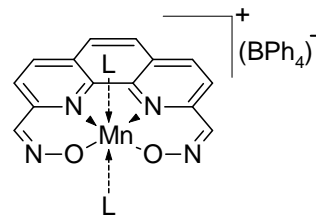
Die postulierte Strukturformel wird weiterhin durch die Ergebnisse der Elementaranalyse gestützt, auch wenn die berechneten Werte nicht optimal mit den ermittelten Werten überein stimmen. Diese liegen zumindest annähernd im Bereich der zu erwartenden Messungenauigkeiten. Der zu geringe Kohlenstoffgehalt kann auf die unvollständige Verbrennung metallorganischer Verbindungen unter voraussichtlicher Carbidbildung im verfügbaren System zurückgeführt werden. Als verlässlichster Wert ist der Mangangehalt zu werten, welcher über einen nasschemischen Aufschluss gewonnen wird.

Umsetzungen von **37** mit  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OAc})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in Methanol oder DMSO führten bislang nicht zur erfolgreichen Synthese einer  $\text{Mn}(\text{III})(\mu\text{-O})$ -Verbindung. Aus den Reaktionen wurden stets bräunliche Feststoffe isoliert, die sich auch aufgrund ihrer Unlöslichkeit einer konsequenten Aufreinigung und Analyse entzogen. Lediglich aus einer Reaktion mit Mangan(III)-acetylacetonat als Metallpräkursor in Dioxan und der Verwendung von Pyridin als Hilfsbase ließ sich nach Anionenaustausch gegen ein Tetraphenylborat-Anion ein dunkelgrüner Feststoff isolieren.

Auch hierbei handelt es sich wohl nicht um den  $\text{Mn}(\text{III})(\mu\text{-O})$ -Komplex, wobei jedoch die Färbung eine  $\text{Mn}(\text{III})$ -Komplexverbindung vermuten lässt. Da keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten und auch die Elementaranalyse nur inkonsistente Ergebnisse liefert ist die Identität der Verbindung noch nicht endgültig bestätigt. Aus massenspektroskopischen Untersuchungen lässt sich jedoch der begründete Verdacht ableiten, dass es sich dabei um eine mononukleare Spezies handelt.

## Diskussion der Ergebnisse - Bisglyoxime

Die erkennbaren Fragmente weisen darauf hin, dass es sich voraussichtlich um einen Komplex der Form  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bfophen})(\text{L}_2)](\text{BPh}_4)$  **55** ( $\text{L}$  = Neutralligand) handelt, wobei es sich gemäß der Massenspektren bei den Neutralliganden voraussichtlich um koordiniertes Pyridin handelt (Abbildung 70).



**Abbildung 70:** Postulierte Strukturformel des Komplexes  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bfophen})(\text{L}_2)](\text{BPh}_4)$  **55**.

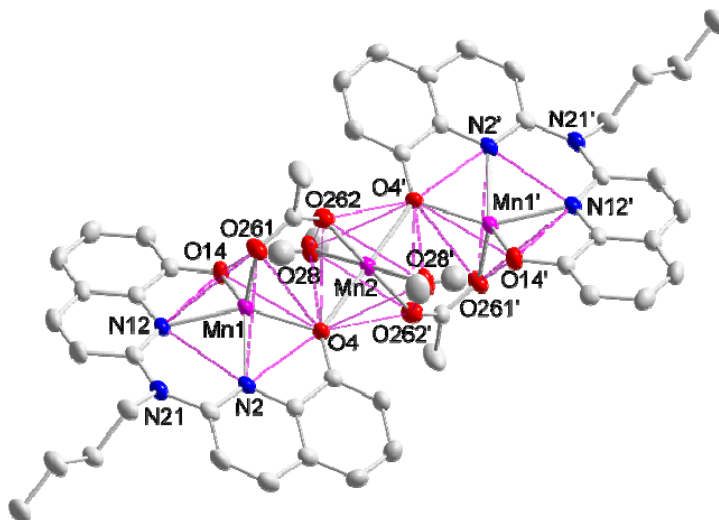
## 4.4 Bishydroxychinoline

### 4.4.1 Komplexsynthesen

#### 4.4.1.1 $[Mn^{II}_3(NBu-bisq)_2(OAc)_2(MeOH)_2]$ **59**

Die ersten Umsetzungen der kommerziell erhältlichen Liganden *N*-Methyl-2,2'-bis(8-hydroxychinolin) **38** (NMe-bisq) und *N*-Butyl-2,2'-bis(8-hydroxychinolin) **39** (NBu-bisq) erfolgten zunächst unter der Prämisse, dass die Basizität des Acetat-Anions des eingesetzten  $Mn^{II}(OAc)_2 \cdot 4 H_2O$  ausreichend sein sollte, um die Protonen der Hydroxy-Gruppen zu abstrahieren bzw. abzufangen. Die Reaktionen wurden demzufolge zunächst ohne Zusatz einer Hilfsbase in alkoholischem Medium durchgeführt. Sowohl die eingesetzten Liganden als auch das eingesetzte  $Mn^{II}(OAc)_2 \cdot 4 H_2O$  sind in Methanol sehr gut löslich, daher wird üblicherweise eine Lösung des Liganden vorgelegt und unter heftigem Rühren die Mangansalzlösung zugespritzt. Die sich bildenden Komplexverbindungen sind generell in polar-protischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, weshalb die Bildung eines Niederschlags ein gutes Indiz für den Fortlauf der Reaktion ist. Um eine vorzeitige und unerwünschte Oxidation der zu erwartenden Mangan(II)-Verbindungen unter den leicht basischen Reaktionsbedingungen ausschließen zu können, erfolgen die Umsetzungen unter anaeroben Bedingungen. Die isolierten Komplexverbindungen sind jedoch als Feststoffe nahezu unbegrenzt haltbar an der Luft. Interessanterweise führten entsprechende Versuche mit NBu-bisq **39** in 1:1 Stöchiometrie stets zu deutlich niedrigeren Ausbeuten als erwartet, und die isolierten Produkte zeigten auch in den ESI-Massenspektren keine Fragmentierung, die mit einer mononuklearen Verbindung vereinbar gewesen wäre. Der sich aus der Elementaranalytik ergebende deutlich erhöhte Mangangehalt wies dabei rein rechnerisch darauf hin, dass sich pro Ligandmolekül ca. 1.5 Manganatome im Reaktionsprodukt befinden. Eine Untersuchung der nach Abtrennen des Feststoffes verbleibenden Reaktionslösung bestätigte, dass darin noch große Mengen an unreaktiertem Ligand vorliegen. Eine endgültige Gewissheit über die Identität der gewonnenen Komplexverbindung  $[Mn^{II}_3(NBu-bisq)_2(OAc)_2(MeOH)_2]$  **59** ergab sich aus röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen an geeigneten Einkristallen.

Diese wurden aus einer halbkonzentrierten Lösung des Komplexes in THF durch Eindiffusion von Methanol gewonnen. Die Kristallstruktur der Verbindung **59** ist in Abbildung 71 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und entsprechende Bindungswinkel finden sich in Tabelle 19. Anhand der Kristallstruktur ist deutlich zu erkennen, dass es sich um einen dreikernigen Komplex handelt, in dem jeweils zwei Mangan-NBu-bisq-Einheiten über eine Manganacetat-Einheit verbunden sind. Das Manganatom der Manganacetat-Einheit (Mn2) entspricht dabei einem Inversionszentrum des Komplexes.

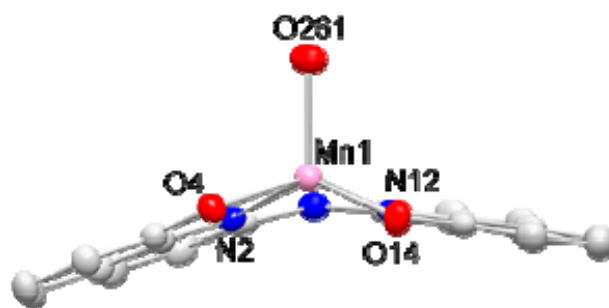


**Abbildung 71:** Kristallstruktur von  $[\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{NBu-bisq})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2]$  **59**. Die Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden zwecks Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 19:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von  $[\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{NBu-bisq})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2]$  **59**

d/Å		$\alpha/^\circ$	
Mn1-N2	2.188(2)	N2-Mn1-N12	79.0(6)
Mn1-N12	2.195(1)	N2-Mn1-O4	79.0(5)
Mn1-O4	2.086(1)	N12-Mn1-O14	77.8(5)
Mn1-O14	2.076(1)	O4-Mn1-O14	102.2(5)
Mn1-O261	2.061(2)	N2-Mn1-O261	112.5(6)
		N12-Mn1-O261	108.2(5)
		O4-Mn1-O261	103.2(6)
		O14-Mn1-O261	108.5(6)
Mn2-O4	2.189(1)	O4-Mn2-O262	85.5(5)
Mn2-O262	2.172(2)	O4-Mn2-O28	91.2(5)
Mn2-O28	2.197(2)	O262-Mn2-O28	90.1(6)
		O4-Mn2-O4'	180.0

Das Koordinationspolyeder um Mn2 bildet ein nahezu ideales Oktaeder, welches durch die jeweils inneren Sauerstoffatome der verbrückenden Acetat-Gruppen (O262), je ein Sauerstoffatom je eines NBu-bisq-Liganden (O4) und die Sauerstoffatome der beiden enthaltenen Methanol-Moleküle (O28) aufgespannt wird. Das Polyeder um Mn1 entspricht einer verzerrten pyramidalen Umgebung. Die Basisfläche wird annähernd in Form eines leicht asymmetrischen und in sich verdrehten Trapezes durch das  $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Donorset des Liganden aufgespannt. Der Winkel zu den Stickstoffatomen (N2-Mn1-N12) an der geschlossenen Seite des Liganden ist mit  $79.0^\circ$  deutlich kleiner als zu den Sauerstoffatomen an der offenen Seite (O4-Mn1-O14;  $102.2^\circ$ ), während die Winkel zu den Trapezseiten nur unmaßgeblich voneinander abweichen (N2-Mn1-O4, N12-Mn1-O14). Die apicale Position wird durch das äußere Sauerstoffatom der verbrückenden Acetat-Gruppen (O261) besetzt. Dieses kommt nicht exakt mittig über dem Trapez zu liegen, sondern ist ganz leicht in Richtung des Sauerstoffatoms O4 verschoben, was sich im direkten Vergleich zu dem Winkel N2-Mn1-O261 an dem um  $9.4^\circ$  verkleinerten Winkel O4-Mn1-O261 erkennen lässt. Die beiden Hydroxychinolin-Einheiten des Liganden sind mit einem Diederwinkel von  $27.3^\circ$  flügelartig nach unten abgeknickt und leicht gegeneinander verdreht. Die Deformation des Trapezes ist auch daran erkennbar, dass sich das verbrückende Stickstoffatom im Liganden N21 (vgl. Abbildung 71) recht exakt auf einer durch N2, N12 und O14 aufgespannten Ebene befindet, während das auch an die Manganacetat-Einheit gebundene Sauerstoffatom O4 sich um  $0.338 \text{ \AA}$  verschoben oberhalb dieser Ebene befindet. Das Manganatom befindet sich oberhalb der N2-N12-O14-Ebene in Richtung des apicalen Sauerstoffatoms O261 um  $0.75 \text{ \AA}$  verschoben. (Abbildung 72).



**Abbildung 72:** Seitenansicht einer Mn(NBu-bisq)-Einheit des Komplexes **59**. Die Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die *n*Butyl-Reste wurden zwecks Übersichtlichkeit weg gelassen.

Bezüglich des Liganden sind die Mangan-Stickstoff-Bindungslängen mit durchschnittlich  $2.192 \text{ \AA}$  und die Mangan-Sauerstoff-Bindungslängen mit durchschnittlich  $2.074 \text{ \AA}$  im Vergleich zum homoleptischen Komplex  $[\text{Mn}(\text{Hqn})_3]^{[139,140]}$  im erwarteten Bereich (vgl. Kap. 3.4.2). Die geringfügige Verlängerung der Mn-O-Bindungen ist dabei auf die Ligandengeometrie zurückzuführen.

Entsprechende Versuche die verbrückende Manganacetat-Einheit durch Basenzusatz aus der gewonnenen Komplexverbindung zu entfernen und somit eine mononukleare Spezies zu erzeugen führten im Anschluss zu keinen eindeutigen Ergebnissen.

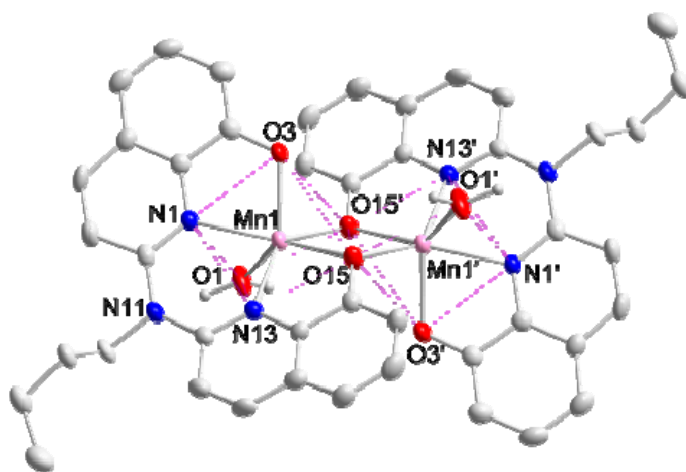
Der Komplex ist außerordentlich inert und widersteht in THF der Zugabe von Basen wie z.B. Triethylamin lange Zeit unverändert. Erst durch relativ harsche Bedingungen in siedendem Lösungsmittel, langen Reaktionszeiten und/oder der Verwendung von extrem starken Basen wie DMAP kann rein optisch eine Veränderung festgestellt werden. Die resultierenden, üblicherweise grünbraunen, Gemische zeichnen sich dabei durch eine auffällige Uneinheitlichkeit aus. Es darf davon ausgegangen werden, dass es dabei nicht nur zur Auslösung der Manganacetat-Einheit kommt, sondern auch zur Zersetzung der Komplexverbindung.

### 4.4.1.2 $[Mn^{II}_2(NBu-bisq)_2(H_2O)_2]$ **60**

Da eine nachträgliche Generierung einer mononuklearen Spezies scheinbar nur unbefriedigend verläuft, wurde versucht, die Entstehung der trinuklearen, Manganacetat-verbrückten Verbindung schon bei der Synthese zu verhindern. Auch dabei führten Basen wie Triethylamin oder Pyridin nicht zum gewünschten Ergebnis. Unabhängig davon, ob die Base im Vorfeld verwendet wurde, um den Liganden **39** vor der Metallsalzzugabe zu deprotonieren, ob die Zugabe parallel erfolgte oder erst direkt danach, wurden grünbraune Produktgemische erhalten die in der Regel die selbe Uneinheitlichkeit aufwiesen, wie aus den oben genannten Umsetzungen. Erst durch die Verwendung von wässrigem Ammoniak als Hilfsbase konnte ein Teilerfolg verbucht werden. Dazu wurde einer ethanolischen Lösung des Liganden **39** ein leichter Überschuss (~2.2 eq) Ammoniak zugesetzt wodurch diese eine hellgelbe Färbung annimmt. Dieser Lösung wurde dann in der Siedehitze eine ethanolische Metallsalzlösung zugespritzt wodurch ein sofortiger Farbwechsel in ein sehr dunkles orange erfolgt. Innerhalb kurzer Zeit erfolgte die Bildung eines orangeroten Feststoffes, welcher nach Abkühlen der Reaktionslösung abgetrennt wurde. Interessanterweise entspricht die isolierte Verbindung auch hier nicht einer mononuklearen Spezies wie anhand massenspektroskopischer Untersuchungen deutlich wird. Insbesondere durch die Ergebnisse der Elementaranalytik kann jedoch auf eine Komplexverbindung geschlossen werden, die einer Ligand/Metall 1:1-Stöchiometrie entsprechen muss. Die endgültige Aufklärung der Identität der Verbindung  $[Mn^{II}_2(NBu-bisq)_2(H_2O)_2]$  **60** ergibt sich auch hier aus kristallstrukturanalytischen Untersuchungen. Diese konnten aufgrund der extrem schlechten Löslichkeit der Verbindung in nahezu allen gängigen Lösungsmitteln - mit Ausnahme von heißem Dichlorethan - nur aus einer relativ verdünnten Lösung des Komplexes in Dichlorethan durch Eindiffusion relativ großer Mengen von Ethanol gewonnen werden. Durch



langsames Abkühlen der Reaktionslösung kann auch kristalliner Feststoff erhalten werden, jedoch sind die dabei entstehenden Kristallite zu klein und zu unregelmäßig für eine Röntgenstrukturanalyse. Die Kristallstruktur der Verbindung **60** ist in Abbildung 73 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und entsprechende Bindungswinkel finden sich in Tabelle 20. Anhand der Kristallstruktur ist zu erkennen, dass es sich hier um einen zweikernigen Komplex handelt, in welchem zwei Mangan-NBu-bisq-Einheiten über je ein gemeinsames Sauerstoffatom je eines Armes der Hydroxychinolin-Einheit verbrückt sind. Durch die beiden verbrückenden Sauerstoffatome (O15) wird dabei eine zweizählige Drehachse des Moleküls definiert. Die sechste Koordinationsstelle um das Manganatom wird von einem Wassermolekül besetzt.

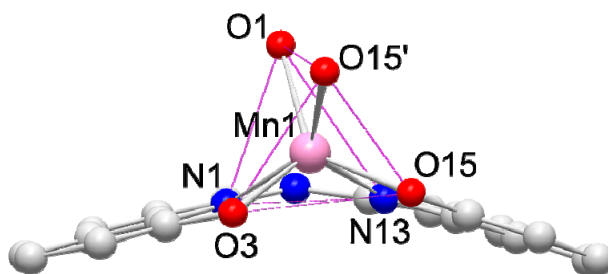


**Abbildung 73:** Kristallstruktur von  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{NBu-bisq})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  **60**. Die Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle wurden zwecks Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

**Tabelle 20:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{NBu-bisq})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  **60**

d/Å		$\alpha/^\circ$	
Mn1-N1	2.251(2)	N1-Mn1-N13	75.5(7)
Mn1-N13	2.279(2)	N1-Mn1-O1	83.6(8)
Mn1-O1	2.197(2)	N1-Mn1-O3	75.9(7)
Mn1-O3	2.095(2)	N1-Mn1-O15	134.1(7)
Mn1-O15	2.129(2)	N1-Mn1-O15'	145.5(6)
Mn1-O15'	2.206(2)	N13-Mn1-O1	94.7(8)
		N13-Mn1-O15	75.2(7)
N13-O15	2.691(3)	N13-Mn1-O15'	136.2(7)
N1-O3	2.677(3)	O3-Mn1-O15	96.3(7)
O1-O15a	2.852(3)	O3-Mn1-O15'	87.3(7)
		O15-Mn1-O15'	76.9(7)

Anhand der gewonnen Strukturdaten bestätigt sich eindeutig die Ligand/Metall 1:1-Stöchiometrie der Verbindung und liefert einen weiteren Beweis für die unglaubliche Vielfalt der von Mangan realisierbaren Koordinationsverbindungen. Das Koordinationspolyeder um beide Manganatome ist je ein verzerrtes trigonales Prisma, wobei beide Prismen über eine gemeinsame Kante verbunden sind. Die jeweils äußere Basisfläche der Prismen wird durch die beiden Stickstoffatome des Liganden (N1 u. N13), sowie das Sauerstoffatom des Wassermoleküls (O1) aufgespannt. Die einander zugewandten inneren Basisflächen werden jeweils durch ein Sauerstoffatom des jeweils eigenen Liganden (O3) und die beiden Brücken-Sauerstoffatome (O15, O15') definiert. Die beiden Basisflächen je eines Prismas stehen nicht exakt parallel zueinander, sondern sind um 4.3° leicht in Richtung der Achse O1-O15' aufgeweitet. Das Manganatom befindet sich nicht im Zentrum des Prismas. Der Abstand zur inneren Basisfläche (O3, O15, O15') ist mit 1.286 Å leicht verkürzt in Relation zum Abstand zur äußeren Basisfläche (O1, N1, N13) mit 1.395 Å. Des Weiteren befindet sich das Manganatom deutlich näher an dem Trapez welches von dem N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Donorset des Liganden aufgespannt wird als an der Dachkante welche die Atome O1 und O15' verbindet (0.87 Å vs. 1.67 Å; vgl. Abbildung 74). Auch hier sind die beiden Hydroxychinolin-Einheiten des Liganden mit einem Diederwinkel von 27.7° flügelartig abgelenkt. Auch hier kommt das im Liganden verbrückende Stickstoffatom N11 nahezu auf einer von N1, N13 und O3 aufgespannten Ebene zu liegen, während sich das den beiden Komplexfragmenten gemeinsame Sauerstoffatom O15 um 0.220 Å oberhalb dieser Ebene befindet, woran die Deformation des Trapezes erkennbar ist.



**Abbildung 74** Seitenansicht des Komplexes **60**. Die Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die *n*Butyl-Reste wurden zwecks Übersichtlichkeit weg gelassen.

#### 4.4.1.3 $[Mn_3(NMe-bisq)_2(OAc)_2(MeOH)_2]$ **57**, $[Mn_2(NMe-bisq)_2(H_2O)_2]$ **58**

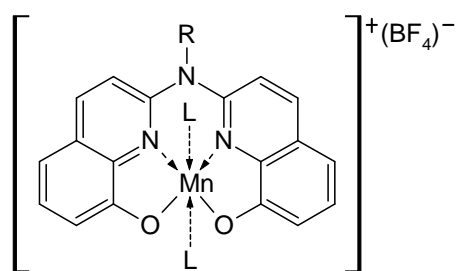
Entsprechende Umsetzungen mit *N*-Methyl-2,2'-bis(8-hydroxychinolin) **38** wurden unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen durchgeführt, die für *N*-Butyl-2,2'-bis(8-hydroxychinolin) **39** zum Erfolg führten. Der dreikernige Komplex  $[Mn_3(NMe-bisq)_2(OAc)_2(MeOH)_2]$  **57** wurde durch die Vereinigung einer heißen, methanolischen Lösung von  $Mn^{II}(OAc)_2 \cdot 4 H_2O$  mit einer

heißten Lösung des Liganden in Methanol erhalten. Die Synthese der zweikernigen Komplexverbindung mit Ligand/Metall 1:1-Stöchiometrie  $[\text{Mn}_2(\text{NMe-bisq})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  **58** gelang unter denselben Bedingungen unter Verwendung einer ammoniakalischen Lösung von NMe-bisq **38** in Methanol. Leider zeichneten sich die erhaltenen Komplexverbindungen durch eine überaus schlechte Löslichkeit aus. Der Austausch der Alkylgruppe am Stickstoff-Brückenatom von *n*Butyl gegen eine Methylgruppe führt zu einer drastischen Verschlechterung der Löslichkeit. Beide Verbindungen sind in allen gängigen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Sämtliche Versuche, geeignete Einkristalle für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen zu gewinnen, schlugen fehl. Die Identität der Verbindungen kann jedoch anhand Massenspektroskopie und Elementaranalytik eindeutig bestätigt werden.

Besonders problematisch gestaltete sich die Generierung von mononuklearen Komplexspezies. Es gelang nicht diese direkt aus Umsetzungen der Liganden NMe-bisq **38** oder NBu-bisq **39** mit  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  zu gewinnen und eindeutig zu charakterisieren. Versuche, aus den erhaltenen Komplexverbindungen durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid oder *tert*-Butylhydroperoxid höhervalente, und damit evtl. mononukleare, Mangan(III)-Spezies zu generieren, führten lediglich zu Gemischen deren Zusammensetzung nicht befriedigend zu klären war. Da im Verlauf der Umsetzungen ausnahmslos drastische Farbveränderungen zu grünbraunen Gemischen und die Ausbildung inhomogener, brauner Feststoffe beobachtet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass überwiegend die Zersetzung zu Braunstein erfolgt ist.

Im Gegensatz dazu führt die direkte Umsetzung der Liganden mit  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OAc})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in ethanolischer Lösung zunächst zu tiefgrünen Lösungen aus denen nach Zugabe von Natriumtetrafluoroborat im Überschuss homogene grünschwarze Feststoffe isoliert werden können die den entsprechenden

Tetrafluoroboratomkomplexen entsprechen (Abbildung 75). Sowohl Elementaranalytik als auch Massenspektroskopie legen nahe, dass es sich dabei um die Komplexe  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{NMe-bisq})(\text{L})_2]\text{BF}_4$  **61** und  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{NBu-bisq})(\text{L})_2]\text{BF}_4$  **62** ( $\text{L} = \text{MeOH}$ ) handelt. Eine endgültige Bestätigung der Identität der Verbindungen anhand Röntgenstrukturdaten gelang bislang jedoch nicht.



**Abbildung 75:** Postulierte Strukturformel der Komplexe **61** und **62**.



---

## 5. Verhaltensspezifische Messungen

---

### 5.1 Magnetisches Moment

Das magnetische Moment erlaubt physikalisch betrachtet eine Aussage über die Stärke einer magnetischen Quelle. Im Falle einer chem. Verbindung kann das magnetische Moment ursächlich auf den Gesamtspin und den Gesamtbahndrehimpuls zurückgeführt werden, wobei die Bahnmomente  $L$  häufig ganz oder teilweise unterdrückt sind. Für den Fall  $L = 0$  werden die „spin-only“-Werte erhalten, bei denen sich das magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  allein aus dem Gesamtspin  $S$  ergibt. Bei  $n$  ungepaarten Elektronen ergibt sich für den Gesamtspin  $S = \frac{1}{2} \cdot n$ , woraus sich  $\mu_{\text{eff}}$  gemäß folgendem Zusammenhang berechnen lässt:

$$\mu_{\text{eff}} = 2 \mu_B \cdot (S(S+1))^{0.5} \quad \text{mit } \mu_B = \text{Bohrsches Magneton}$$

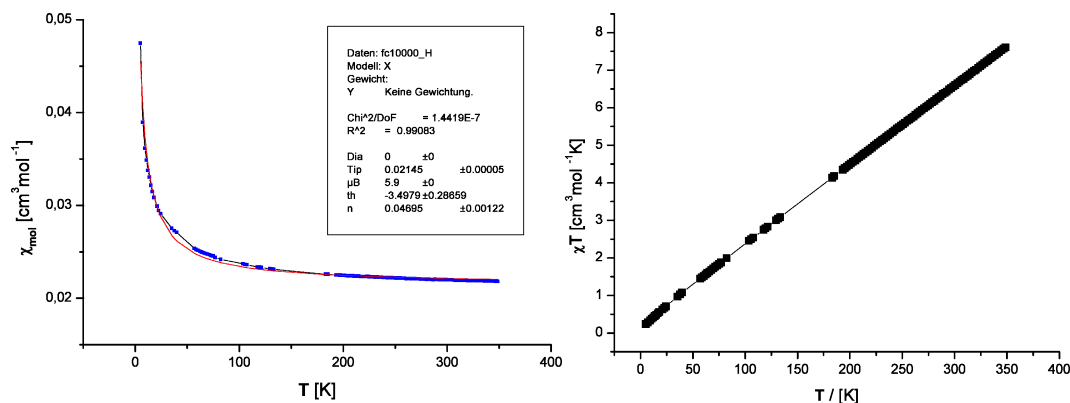
Berechnete „spin-only“-Werte zeigen bei Metallen mit  $3d^1$ - bis  $3d^5$ -Konfiguration eine gute Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Werten für die Magnetisierung. Die Messung des magnetischen Moments einer Verbindung erlaubt Rückschlüsse auf die Zahl der ungepaarten Elektronen und somit auf den Spinzustand. Die theoretischen Werte lassen sich gemäß folgender Formel berechnen, wobei  $n$  der Anzahl ungepaarter Elektronen entspricht.

$$\mu_{\text{ber}} = (n(n+2))^{0.5} \quad \text{mit } \mu_{\text{ber}} = \text{berechnetes magnetisches Moment}$$

Hier wurden mit freundlicher Unterstützung von *Herrn Dr. CLEMENS PIETZONKA* für einige ausgewählte Verbindungen die Suszeptibilitäten in Abhängigkeit der Temperatur gemessen und das magnetische Moment durch eine Anpassung der gemessenen Kurve an das Curie-Weiss'sche-Gesetz erhalten. Die Messungen erfolgten am SQUID des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg.

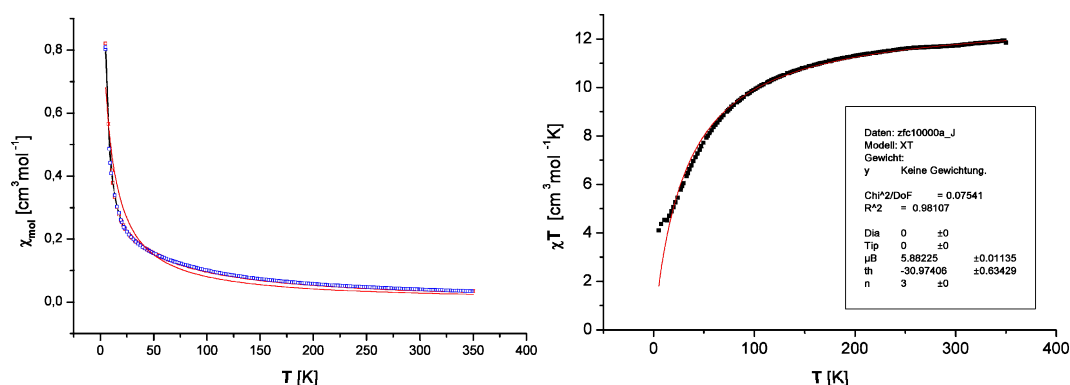
Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten ist für den Komplex  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  **40** in Abbildung 76 dargestellt. Die Messung der Suszeptibilität und eine darauf folgende Curie-Weiss-Anpassung ergaben für den Komplex **40** einen Wert von 5.90 B.M..

Dieser Zahlenwert entspricht nahezu exakt dem „spin-only“-Wert eines  $\text{Mn}^{2+}$ -high-spin Ions in oktaedrischer Umgebung ( $\mu_{\text{ber}} = 5.92 \text{ B.M.}$ ), so dass das Manganion im Komplex **40** eindeutig einem  $d^5$ -high-spin-Ion entspricht. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass auch in allen anderen synthetisierten TIMP-Mangan-Komplexen das Zentralatom als  $d^5$ -high-spin-Ion vorliegt.



**Abbildung 76:** Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten für den Komplex **40**.

Die  $\chi T$ -Kurve des dreikernigen Mangan-NBu-bisq-Komplexes  $[\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{NBu-bisq})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2]$  **59** zeigt in ihrem Verlauf eine kleine Abweichung bei sehr kleinen Temperaturen ( $<15 \text{ K}$ ). Diese kleine Schulter lässt sich dabei wohl voraussichtlich auf geringste Verunreinigungen in der Probe zurückführen, was in Anbetracht der eher eingeschränkten Aufreinigungsmöglichkeiten durchaus anzunehmen ist. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten ist für den Komplex **59** in Abbildung 77 dargestellt.



**Abbildung 77:** Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten für den Komplex **59**.

Aus der Auftragung der Suszeptibilität gegen die Temperatur (unter Vernachlässigung der Schulter) gelang die Curie-Weissche Annäherung am Besten und ergab einen Wert von  $5.88 \text{ B.M.}$ . Interessanterweise entspricht dieser Wert auch bei dem vorliegenden dreikernigen Komplex fast exakt dem „spin-only“-Wert eines  $\text{Mn}^{2+}$ -high-spin Ions. Für das mittlere Manganatom der verbrückenden Manganacetat-Einheit in eindeutig oktaedrischer Umgebung

war dies zu erwarten. Überraschend ist jedoch, dass die beiden äußeren Mangan-*NBu-bisq*-Einheiten in verzerrt pyramidalen Umgebung das magnetische Moment des Komplexes insgesamt nicht maßgeblich verändern und ebenfalls eindeutig als  $\text{Mn}^{2+}$ -high-spin Ionen vorliegen müssen. Nicht auszuschließen und sehr wahrscheinlich ist hier eine ferromagnetische Kopplung der drei Manganatome im trinuklearen Komplex, jedoch ist diese zunächst nicht beweisbar.

Die  $\chi T$ -Kurve des zweikernigen Mangan-*NBu-bisq*-Komplexes  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{NBu-bisq})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  **60** zeigt einen sehr ungewöhnlichen Verlauf. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten ist für den Komplex **60** in Abbildung 78 dargestellt. Bei tieferen Temperaturen strebt der  $\chi T$ -Wert der meisten Stoffe gegen Null, jedoch erhöht sich der Magnetismus des Komplexes **60** bei sinkender Temperatur. Dies ist deutlich erkennbar an der Auftragung der Suszeptibilität gegen die Temperatur (Abbildung 78, Rechts) und könnte durch eine ferromagnetische Kopplung der Elektronspins im dinuklearen Komplex begründet sein.

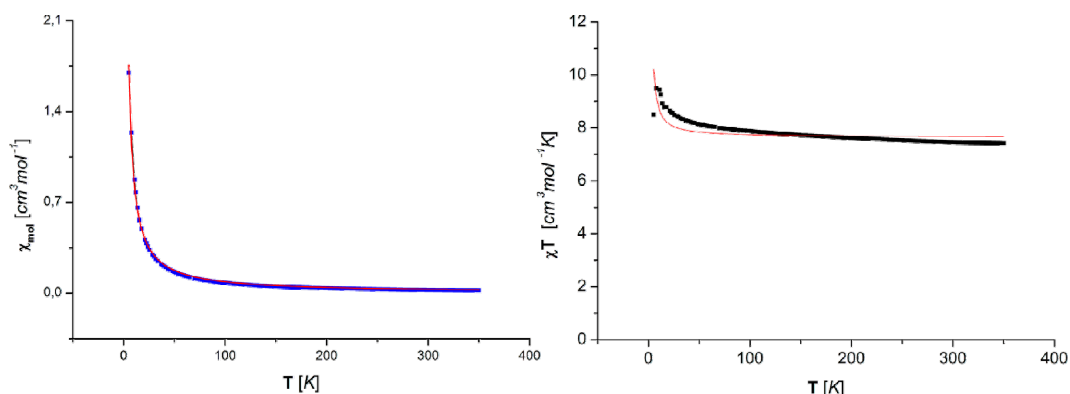


Abbildung 78: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilitäten für den Komplex **60**.

Die Anpassung der gemessenen Kurve an das Curie-Weiss'sche-Gesetz gelang am Besten aus der Auftragung der reziproken Suszeptibilität gegen die Temperatur (Abbildung 79). Aus dem nahezu linearen Kurvenverlauf wird ein Wert von 5.42 B.M. erhalten. Dieses Ergebnis ist verglichen mit dem „spin-only“-Wert für  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen im high-spin Zustand zu klein. Denkbar wäre, dass ein  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ -Gemisch vorliegt, denn  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen weisen im high-spin Zustand ein ungepaartes Elektron weniger auf, so dass der „spin-only“-Wert bei 4.90 B.M. liegt.

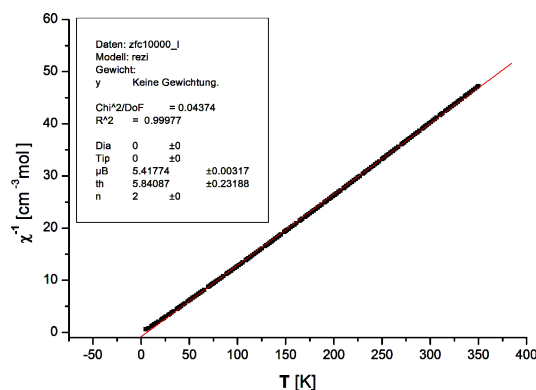


Abbildung 79: Auftragung reziproke Suszeptibilität gegen Temperatur für den Komplex **60**.

## Verhaltensspezifische Messungen - Magnetisches Moment

Dies würde das zu kleine magnetische Moment erklären, erscheint jedoch sehr unwahrscheinlich. Auch hier wird der Grund in einer geringfügigen Verunreinigung der Probe liegen. Da die Magnetisierung im Falle eines low-spin-Komplexes deutlich geringer ausfallen müsste ( $\mu_{\text{ber}} = 1.73 \text{ B.M.}$ ) kann anhand des ermittelten Wertes davon ausgegangen werden, dass der Komplex **60** als high-spin-Komplex vorliegt.



## 5.2 Waschtests

Die im Rahmen der Arbeit synthetisierten Mangan-Komplexverbindungen wurden, sofern diese eindeutig charakterisiert werden konnten, bezüglich ihrer Aktivität im Bleichprozess unter Waschbedingungen untersucht. Die dazu erforderlichen Versuche wurden bei der *Fa. HENKEL* (Düsseldorf, Deutschland) durchgeführt. Dazu werden standardisierte Gewebestücke zunächst gezielt mit unterschiedlichen Anschmutzungen präpariert. Durch die Messung der Abschwächung der Reflexion von Licht definierter Wellenlängen mit der Anschmutzung und nach erfolgtem Waschprozess lässt sich der Einfluss der zugesetzten Verbindungen auf das Bleichergebnis qualitativ abschätzen. Bei den Anschmutzungen handelt es sich um standardisierte Flecken, die üblicherweise durch einlegen der Gewebestücke in z.B. Tee oder Rotwein aufgebracht werden. Bei den Versuchen wird der Waschlauge in der Regel eine Basisrezeptur eines Waschmittels zugesetzt die keine bleichaktiven Substanzen enthält und nur aus den sogenannten Füll- und Hilfsstoffen (Tenside, Wasserenthärter) besteht, und die mit einem Carbonatpuffer bei einem pH-Wert von 10.5 gehalten wird. Diesem Gemisch kann dann selektiv eine definierte Menge der zu untersuchenden Substanz beigelegt werden. Um eine Vergleichbarkeit der Resultate zu erzielen wird die Abschwächung des vom Gewebe reflektierten Lichtes mit den Resultaten der Basisrezeptur ohne und unter Zusatz von Oxidationsmittel verglichen. Dies ist insbesondere wichtig um abschätzen zu können, ob eine identische Menge Oxidationsmittel durch Zugabe der Mangan-Komplexe eine katalytische Aktivierung zeigt, und damit eine Steigerung der Bleichwirkung erreicht wird. Entsprechende Waschversuche wurden für die in dieser Arbeit dargestellten Tris(imidazol-2-yl)phosphin-Mangan-Komplexe (vgl. Kap. 4.1.3) und *N*-Alkyl-2,2'-bis(8-hydroxychinolin)-Mangan-Komplexe (vgl. Kap. 4.4.1) durchgeführt. Weiterführende Informationen und Ergebnisse sind den zugehörigen, bereits veröffentlichten Patenten zu entnehmen.<sup>[165-167]</sup>

### 5.3 Cyclovoltammetrische Messungen

Die Cyclovoltammetrie (CV) ist eine leistungsfähige Methode zur Charakterisierung elektrochemischer Prozesse und gehört in der elektroanalytischen Chemie zu den Methoden der dynamischen Strommessung. Bei dieser potentiodynamischen Meßmethode werden, im Gegensatz zu statischen Potentialmessungen, auch Informationen zur Kinetik und Mechanistik des elektrochemischen Prozesses zugänglich. Der Anwendungsbereich der CV reicht von der Untersuchung einfacher Redoxvorgänge sowohl in der Organischen als auch Anorganischen Chemie bis hin zu Multielektronentransferprozessen der Makromolekularen Chemie.<sup>[205]</sup>

Die Aufnahme von Cyclovoltammogrammen erfolgt in einer so genannten „Drei-Elektroden-Anordnung“, welche aus einer Arbeitselektrode, einer Gegenelektrode und einer Referenzelektrode besteht, wobei zwischen polarisierbaren und nicht-polarisierbaren Elektroden unterschieden wird. Polarisierbare Elektroden werden als Arbeitselektroden verwendet, da im gewählten Potentialbereich kein Ladungstransfer zwischen Metalloberfläche und Elektrolytlösung stattfindet. Als Referenzelektroden werden nicht-polarisierbare Elektroden verwendet, die ihr Potential auch bei unterschiedlichen Strömen nicht verändern. Die Elektroden werden mit einem Potentiostaten angesteuert, welcher eine konstante Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode einstellt. Das Potential der Arbeitselektrode wird von einem Startpotential ausgehend kontinuierlich erhöht und ab einem Umkehrpotential wieder zum Startwert zurückgeführt. Der Sollwert wird stetig mit der tatsächlichen Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode verglichen und über die Gegenelektrode ein Stromfluss angeregt bis der Sollwert erreicht ist. Eine ausreichende Leitfähigkeit der Elektrolytlösung wird durch Zusatz eines Leitsalzes erreicht. Beim Überschreiten des Oxidationspotentials einer in der Probe befindlichen Spezies findet ein Ladungstransfer zur Elektrode statt, woraus ein messbarer Anodenstrom an der Arbeitselektrode resultiert. Entsprechend tritt bei einer reduzierbaren Spezies bei Erreichen und Unterschreiten des Reduktionspotentials ein Kathodenstrom auf.

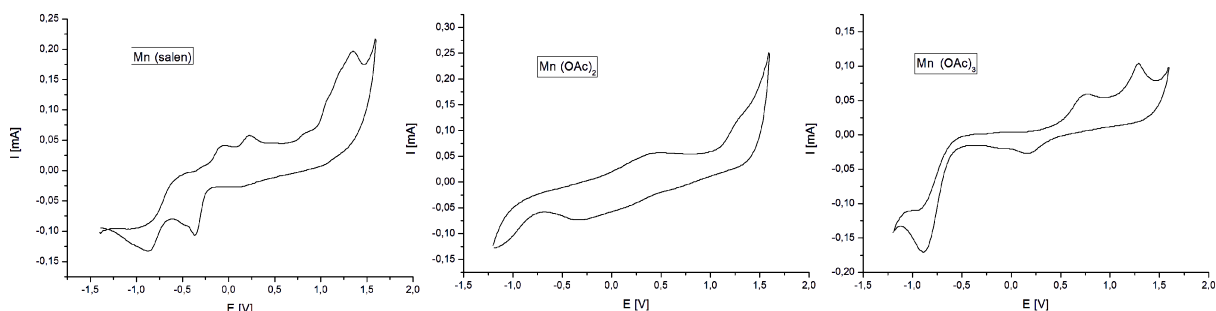
Die Messungen erfolgten mit freundlicher Unterstützung von *Frau Dr. HEIDI THOMAS*, AK Prof. Terfort (Marburg, Frankfurt), zunächst auf Sensorarrays, welche im Rahmen ihrer Promotionsarbeiten gefertigt und verwendet wurden.<sup>[206]</sup> Die Arrays bestehen dabei aus 16 Sensorfeldern mit interdigitierenden Arbeits- und Gegenelektroden aus Gold und integrierten Pb/PbHPO<sub>4</sub>-Dünnschicht-Referenzelektroden. Diese Sensorarrays werden abgedeckt mit einem PDMS-Block, welcher jeweils über einem Sensorfeld eine zylindrische Aussparung von 6 mm Durchmesser besitzt. Das Volumen einer jeden so gebildeten Sensorkammer entspricht ca.

230  $\mu\text{L}$ . Bei entsprechend niedrigen Potentialen wären voraussichtlich auch Reaktionen von  $\text{Mn(II)} \rightleftharpoons \text{Mn(0)}$  und damit die Bildung von störenden Rückständen auf den Sensorfeldern zu erwarten. Im gewählten Potentialfenster für die eigentlichen Messungen (-1.5V bis +2.0V) konnten diese ausgeschlossen werden und eine Bildung von Rückständen wurde nicht beobachtet.

Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme einiger ausgewählter Verbindungen erfolgte an 5 mmolaren Lösungen der Probesubstanz in einer 100 mmolaren Leitsalzlösung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat in frisch destilliertem DMF. Als Vergleichssubstanzen wurden unter den gewählten Bedingungen  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OAc})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und Mangan(II)salen vermessen. Die gewonnen Messkurven sollten an dieser Stelle lediglich als Indikatoren für eine rein qualitative Abschätzung der Oxidierbarkeit einiger in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe dienen. Es bestand die Hoffnung, entsprechende Redoxvorgänge beobachten und den einzelnen Schritten ( $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$ ) zuordnen zu können. Dies sollte Rückschlüsse erlauben, wie leicht oder schwer eine bestimmte Verbindung oxidierbar bzw. reduzierbar ist und ob es sich dabei um reversible Prozesse handelt, um so eine Brücke zu der Aktivität der Komplexe in der Waschlauge zu schlagen.

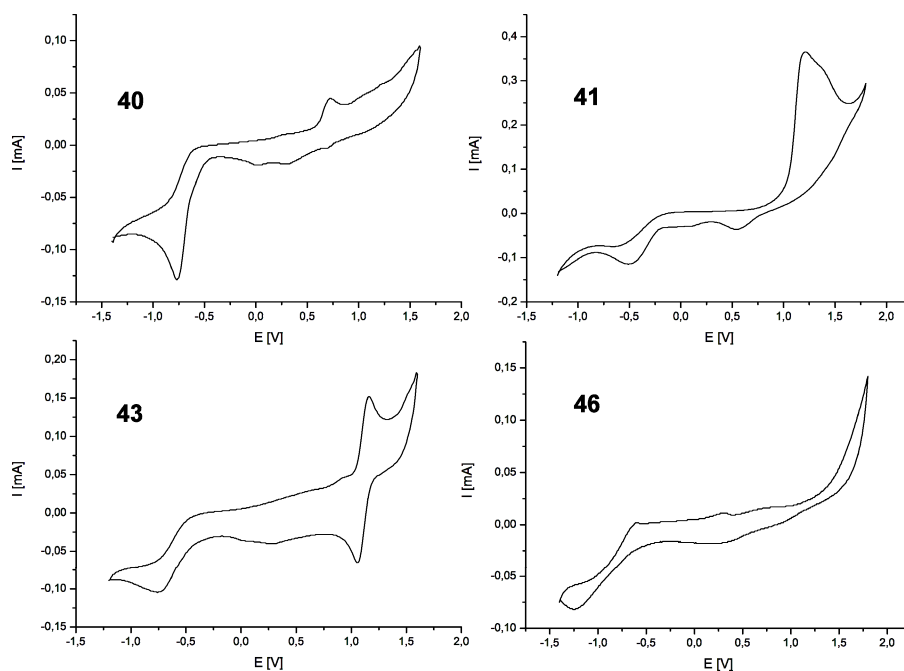
Da bekanntermaßen die Potentiale eines Redoxprozesses stark von externen Parametern wie beispielsweise dem verwendeten Lösungsmittel abhängig sind, war nicht zu erwarten die entsprechenden Übergänge bei exakt den Potentialen zu beobachten die aus wässriger Umgebung bekannt sind. Es wurde jedoch davon ausgegangen, dass die Potentiale in DMF als Lösungsmittel wenigstens in ähnlichen Bereichen liegen sollten. Insbesondere die Potentialdifferenzen eines definierten Übergangs können entsprechende Rückschlüsse erlauben, sofern sowohl der Oxidations- als auch der Reduktionsprozess beobachtet werden kann. Die erhaltenen Strom-Spannungs-Kurven zeigen nur in den seltensten Fällen eindeutige Signale in Form von ausgeprägten Signalspitzen, sondern zumeist nur erahnbare Signale in Schulter- oder Wellenform. Die Messungen erfolgten jeweils in fünf Durchläufen, wobei jeweils der letzte zur Interpretation herangezogen werden sollte. Dadurch bedingt würde sich auch insbesondere bei Mn(III)-Verbindungen die Anwesenheit von  $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(III)}$ -Übergängen erklären, da diese im vorangegangenen Durchlauf entsprechend reduziert werden würden. Im Verlauf der Messungen stellte sich heraus, dass bei keiner Verbindung ein wirklich verwertbares und eindeutiges Cyclovoltammogramm erhalten werden konnte. Überwiegend wurden lediglich Messkurven erhalten, die scheinbar nur oxidative Prozesse beinhaltenden. Sofern reduktive Prozesse erkennbar wurden, waren diese nur sehr schwach ausgeprägt und kaum einem vorangegangenen Oxidationsprozess eindeutig zuzuordnen.

Auch die erhaltenen Cyclovoltammogramme von sehr ähnlichen Verbindungen wie beispielsweise mehrerer TIMP-Komplexe zeigten recht unterschiedliche Kurvenverläufe. Zur Veranschaulichung sind die erhaltenen Messkurven für die Referenzsubstanzen in Abbildung 80 dargestellt.



**Abbildung 80:** Cyclovoltammogramme der Vergleichssubstanzen.

Anhand dieser Kurven lässt sich zunächst das Redoxpotential für den Übergang ( $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ ) abschätzen. Bei Mangan(II)salen beträgt dieses hier -0.15 V, bei  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  0.05 V und bei  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OAc})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  -0.05 V. Auffällig sind insbesondere bei Mangan(II)salen weitere Signale die jedoch nicht exakt zugeordnet werden. Bei 0.73 V ist bei  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OAc})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ein Signalpaar zu beobachten, welches wahrscheinlich dem Übergang  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  zugeordnet werden kann. Die Messkurven der untersuchten Komplexe  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  **40**,  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{htimp})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{MeOH}$  **41**,  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$  **43** und  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpyp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **46** sind in Abbildung 81 dargestellt und die daraus gewonnenen Redoxpotentiale in Tabelle 21.



**Abbildung 81:** Strom-Spannungs-Kurven der Komplexe **40**, **41**, **43**, **46**.

**Tabelle 21:** Beobachtete Redoxpotentiale der Komplexe **40**, **41**, **43**, **46**.

	A	C	D2	E
Übergang 1	-0.68 V	-0.36 V	-0.62 V	-0.93 V
Übergang 2	0.88 V	0.95 V	1.11 V	

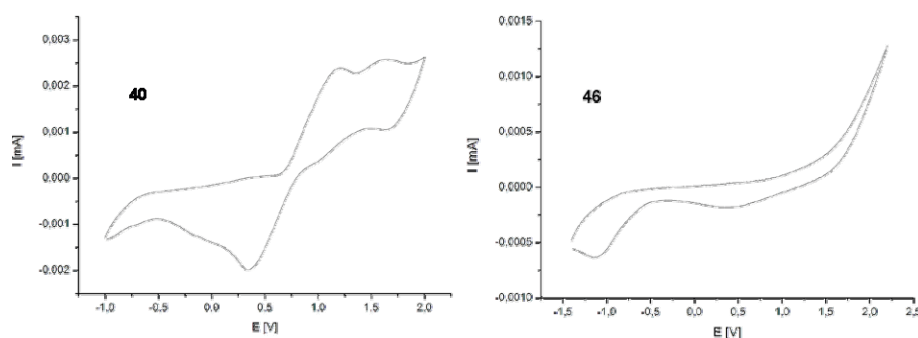
Beim Vergleich dieser Potentiale mit denen der Referenzsubstanzen wird klar, dass die Potentiale für den Übergang 1 weit unterhalb dessen liegen was für  $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$  zu erwarten wäre, während die Potentiale für den Übergang 2 deutlich oberhalb dessen liegen was für  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  zu erwarten wäre. Es scheint deutlich wahrscheinlicher zu sein, dass die beobachteten Redoxprozesse auf Reaktionen im oder mit dem Ligandgerüst zurück zu führen sind. Des Weiteren kann nicht ausgeschlossen werden, dass es zu Reaktionen mit der integrierten Pb/PbHPO<sub>4</sub>-Dünnschicht-Referenzelektrode kommt. Messungen mit den Komplexen  $[\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{NBu-bisq})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2]$  **59** und  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{NBu-bisq})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  **60** resultierten in Cyclovoltammogrammen, welche keinerlei Oxidations- oder Reduktionsprozesse erkennen ließen. In diesen Fällen kann davon ausgegangen werden, dass die sehr sperrigen Ligandgerüste die Manganatome zu stark nach außen abschirmen.

An dieser Stelle muss festgestellt werden, dass der Versuch, anhand der erhaltenen Messkurven definitive Aussagen treffen zu wollen, nicht möglich ist, da dies als bestenfalls spekulativ zu bezeichnen wäre. Die zur Verfügung stehenden Sensorarrays sind voraussichtlich für die eingesetzten Komplexverbindungen ungeeignet, oder diese weisen elektrochemisch ein inkonsistentes Redoxverhalten auf.

Es wurden weiterhin mit freundlicher Unterstützung von *Dipl. Chem.* ROBERT HEIDE, AK Prof. Terfort (Marburg, Frankfurt), erneute Messungen an den Komplexverbindungen **40**, **41**, **43**, **46**, **59** und **60** durchgeführt. Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme erfolgte an 20 mmolaren Lösungen der Probesubstanz in einer 100 mmolaren Leitsalzlösung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat in frisch destilliertem DMF. Auch hier wurden als Vergleichssubstanzen unter den gewählten Bedingungen  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OAc})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und Mangan(II)salen vermessen. Ergänzend dazu wurden die jeweiligen Liganden unter denselben Bedingungen analysiert um anhand der Ligand-Cyclovoltammogramme eventuell Redoxprozesse, die durch diese bedingt werden, ausschließen zu können.

## Verhaltensspezifische Messungen - Cyclovoltammetrische Messungen

Die Messzelle bestand dabei aus einem Becherglas mit eintauchender Arbeits- und Gegenelektrode aus Gold und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode. Um Einflüsse durch Luftsauerstoff zu minimieren wurde während der Messung Stickstoff über die Lösung geleitet. Die dabei gewonnenen Strom-Spannungs-Kurven bestätigen die Inkonsistenz des Verhaltens der untersuchten Komplexverbindungen und liefern vergleichbar schlechte Ergebnisse (vgl. Abbildung 82).



**Abbildung 82:** Strom-Spannungs-Kurven der Komplexe 40 und 41.

Da die betreffenden Komplexverbindungen bei Waschtests der *Fa. HENKEL* eine Bleichaktivität zeigten, liegt anhand der vorliegenden Ergebnisse der Cyclovoltammetrie die Vermutung nahe, dass mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit die eingesetzten Verbindungen ihre katalytische Bleichwirkung erst durch Folgereaktionen der Präkatalysatoren in der Waschlauge erhalten. Diese werden voraussichtlich erst unter Waschbedingungen unter Einfluss von Tensiden und/oder Wasserstoffperoxidbildnern in wässriger Umgebung zur eigentlichen aktiven Spezies umgesetzt.

---

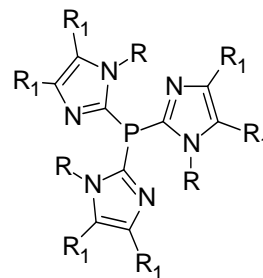
## 6. Zusammenfassung

---

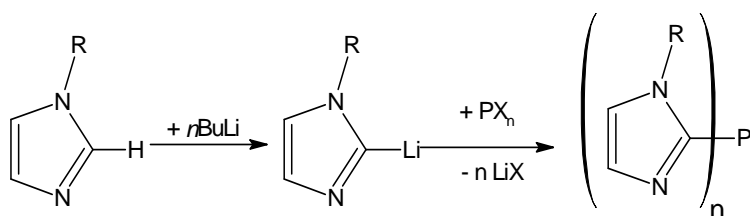
Die vorliegende Arbeit befasst sich primär mit der Synthese verschiedener drei- oder vierzähliger *N,O*-Chelatliganden, welche es ermöglichen sollen, ein Manganatom zu komplexieren und in unterschiedlichen Oxidationsstufen zu stabilisieren. Die Liganden sollen in wässriger Umgebung und weitestgehend unabhängig vom pH-Wert stabil sein und eine hohe Resistenz gegen einen oxidativen Abbau aufweisen. Diese Grundvoraussetzungen ergeben sich aus der Zielsetzung, die auf Basis dieser Liganden synthetisierten Komplexverbindungen als Bleichkatalysatoren zur Aktivierung des günstigen Oxidationsmittels  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Waschmitteln einsetzen zu können. Die so erhaltenen Bleichkatalysatoren sollen mit allen typischen Inhaltsstoffen einer Waschmittelrezeptur kompatibel sein und durch andere im Waschmittel anwesende Stoffe nicht zerstört werden. Der Schwerpunkt auf die Verwendung von Mangan als redoxaktives Zentrum ergibt sich daraus, dass Mangan in einer Vielzahl möglicher Oxidationsstufen stabile Verbindungen bildet und als Redoxkatalysator in Bleichlaugen hohe Aktivitäten aufweist. Weitere Vorteile sind dessen biologische Unbedenklichkeit und die Tatsache, dass bereits eine Aktivierung von Wasserstoffperoxid durch Mangankomplexe nachgewiesen werden konnte (vgl. Kap. 3.3). Die Eignung der erhaltenen Komplexverbindungen wird dabei in normierten Waschttests im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der *Fa. HENKEL* überprüft.

Das als Schwerpunkt dieser Arbeit verwendete Ligandsystem basiert auf einer Ähnlichkeit zu dem Liganden  $\text{Me}_3\text{tacn}$  (1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan), welcher in die Klasse der neutralen *N,N,N*-Donor-Ligandsysteme fällt (Kap. 3.4.1). Dieser wurde bereits in Waschmitteln eingesetzt, musste jedoch trotz der erzielten hervorragenden Bleichleistung aufgrund seiner farbschädigenden und faserschädigenden Nebenwirkungen wieder vom Markt genommen werden. Aus der überragenden Aktivität des  $\text{Mn-Me}_3\text{tacn}$ -Systems resultiert die Vermutung, dass ähnliche tripodale *N*-Donor-Ligandsysteme, die Mangan als Neutralliganden facial koordinieren, zu in der Bleichkatalyse aktiven Koordinationsverbindungen führen. In den in dieser Arbeit synthetisierten tripodalen Liganden werden Imidazolringe als Strukturelement verwendet, da diese auch in einer Vielzahl von Eisen-, Zink- und Mangan-Metalloproteinen in der Natur vorkommen. Es sind viele mehrzählige Ligandkonzepte bekannt, die mehrere über unterschiedliche Brückenfunktionen verbundene Imidazol-Einheiten als koordinierende Funktion beinhalten (Kap. 3.4.1).

Entsprechende Ligandsysteme mit einem Phosphoratom als verbrückendem Element zwischen den Imidazolringen sind weitgehend unbekannt und insbesondere im Zusammenhang der katalytischen Aktivierung von Wasserstoffperoxid noch nicht untersucht worden. Der prinzipielle Aufbau der entsprechenden Liganden Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin **11** (timp), Tris(1-methylbenzimidazol-2-yl)phosphin **12** (tbimp), Tris(imidazol-2-yl)phosphin **13** (htimp), Tris(4,5-dimethylimidazol-2-yl)phosphin **14** (tdmimp) und Tris(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)phosphin **15** (ttmimp) ist der Abbildung 83 zu entnehmen.



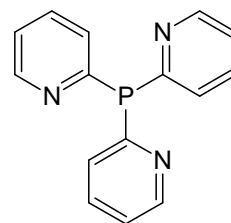
**Abbildung 83:** Schematische Darstellung der synthetisierten Ligandverbindungen. timp **11**: R = Me, R<sub>1</sub> = H, tbimp **12**: R = Me, R<sub>1</sub> = -(CH)<sub>4</sub>-, htimp **13**: R = R<sub>1</sub> = H, tdmimp **14**: R = H, R<sub>1</sub> = Me, ttmimp **15**: R = R<sub>1</sub> = Me.



**Schema 31:** Syntheseprinzip phosphorverbrückter Imidazole.

so generierten C-Nukleophile mit PX<sub>3</sub>-Elektrophilen (X = Cl, Br, Schema 31). Dabei mussten bekannte Synthesen maßgeblich optimiert oder gänzlich neue Synthesewege beschritten werden (Kap. 4.1.1, 4.1.2).

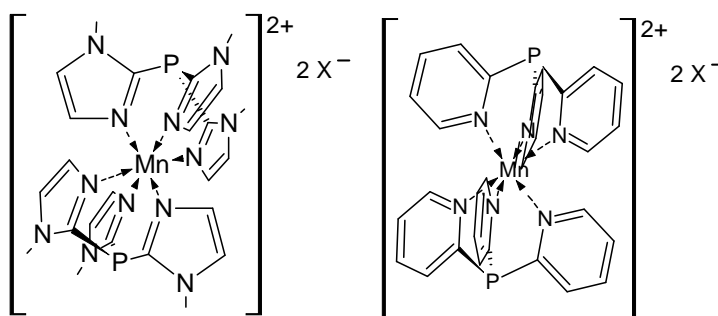
Es bestand in Hinblick auf die aus den Arbeiten resultierenden Patentanmeldungen ein Interesse daran, die erwähnten Ligandstrukturen allgemein auf verwandte Azaaryl-Ligandstrukturen zu erweitern. Als ein Beispiel dafür erschien Tris-(2-pyridyl)phosphin **16** (tpyp, Abbildung 84) den Anforderungen zu genügen. Obwohl **16** bereits literaturbekannt ist, gelang es zunächst auch bei strikter Einhaltung der Vorschrift nicht, **16** in akzeptablen Ausbeuten zu erhalten. Durch geringfügige Änderungen der Reaktionsbedingungen konnten die Ausbeuten reproduzierbar um mindestens ein Fünffaches gesteigert werden (Kap. 4.1.2). Auch wenn die Synthese der angestrebten Liganden keineswegs trivial war, konnten die Ligandverbindungen **11-16** erfolgreich und in überwiegend sehr guten Ausbeuten dargestellt werden.



**Abbildung 84:** Tris-(2-pyridyl)phosphin **16** (tpyp).

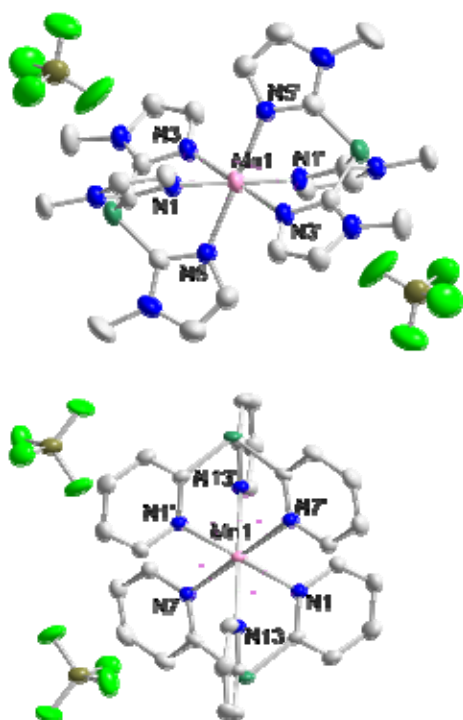


Die durchgeführten Versuche zur Darstellung von Mangan-Komplexen erfolgten zunächst in Anlehnung an literaturbekannte Komplexverbindungen (vgl. Kap. 3.4.1). Als Quelle für das zu koordinierende Metallkation wurde  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  eingesetzt, da diese praktisch unbegrenzt verfügbar sind. Die Auswahl an entsprechenden Mn(III)- oder Mn(IV)-Verbindungen ist hingegen stark begrenzt. Es kann davon ausgegangen werden, dass daraus gewonnene Mn(II)-Komplexe durch anschließende Oxidationsprozesse beim Einsatz im Waschprozess in höhervalente Spezies überführt werden. Umsetzungen von Mn(II)-Salzen mit Tris(imidazol-2-yl)phosphinen sollten hier in Analogie zu den späten Übergangsmetallen zu oktaedrischen, facial koordinierten Mn-Komplexen führen. Die verbleibenden drei Koordinationsstellen sollten dabei von Lösungsmittelmolekülen oder den Anionen des eingesetzten Salzes belegt sein. Als weiterer Präkursor für die Synthese der Komplexe wurde  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  synthetisiert und eingesetzt. Aus keiner Umsetzung eines Mn(II)-Salzes mit Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin **11** oder Tris(1-methylbenzimidazol-2-yl)phosphin **12** wurde ein Komplex mit nur einem facial koordinierten Liganden erhalten. Unabhängig von dem Verhältnis der eingesetzten Edukte wurden die jeweils von zwei Liganden sechsfach koordinierten Kationen erhalten (Kap. 4.1.3, Abbildung 85).



**Abbildung 85:** Mit Mn(II) erhaltene Komplexverbindungen; schematische Darstellung am Beispiel der Liganden **11** (Links) und **16** (Rechts). X = Anion, z. B.:  $\text{BF}_4$ .

In der Folge konnten unter optimalen Bedingungen die Komplexe aus der Umsetzung von je zwei Äquivalenten des jeweiligen Liganden mit  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  nahezu quantitativ erhalten werden. Als Ergänzung zu den erfolgreich dargestellten Mangan-Komplexen wurden entsprechende Komplexverbindungen des Eisens und des Cobalts mit den Liganden Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin **11** und Tris(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)phosphin **15** synthetisiert. Im Rahmen dieser Arbeit konnten als Vertreter der Übergangsmetall-Komplexe des Mangans, Eisens und Cobalts die Verbindungen  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  **40**,  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{htimp})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{MeOH}$  **41**,  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{MnCl}_4) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  **42**,  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$  **43**,  $[(\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tbimp})_2)(\text{BF}_4)_6] \cdot 4 \text{EtOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  **44**,  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tbimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{MeCN}$  **45**,  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpyp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **46**,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  **47**,  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  **48**,  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2$  **49** und  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  **50** erstmalig dargestellt werden (vgl. Abbildung 86).

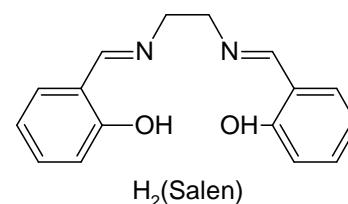


**Abbildung 86:** Exemplarische Darstellung der synthetisierten Komplexe: Kristallstrukturen von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  **40** (Oben) und  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  **46** (Unten). Die Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 33 %. Fehlordnungen sowie Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet.

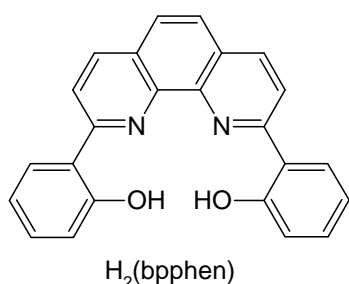
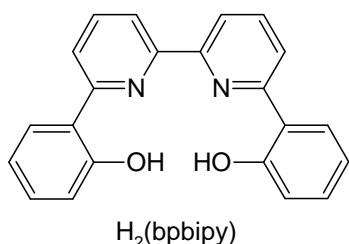
Alle Verbindungen wurden anhand Massenspektrometrie, Elementaranalytik, sowie Kristallstrukturanalysen charakterisiert. NMR-spektroskopische Untersuchungen an den Komplexen erfolgten nicht, da diese aufgrund des paramagnetischen Charakters des  $\text{Mn}(\text{II})$ -Ions keine verwertbaren Informationen liefern. Die ESI-Massenspektren zeigen die für diese Verbindungen charakteristischen Signale für die Fragmente  $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L}_2)](\text{X})\}^+$  und  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L}_2)]^{2+}$  ( $\text{L}$  = Ligand,  $\text{X}$  = Anion). Aus den Kristallstrukturanalysen lässt sich für alle Komplexe erkennen, dass das Metallkation mit den sechs koordinierenden Stickstoffatomen der beiden facial koordinierten Liganden ausnahmslos ein nahezu perfektes Oktaeder bildet (Kap. 4.1.3). Eine leichte Verzerrung des Koordinationsoktaeders erfolgt dabei in Richtung der P-Mn-P-Achse. Bedingt durch den Öffnungswinkel am Phosphor-Brückenatom und die Bindungswinkel zu den Ligandarmen bewirkt das Ligandgerüst dort eine Stauchung. Mit

durchschnittlich  $85.9^\circ$  weichen die Mn-N-Bindungswinkel kaum von dem für oktaedrische Umgebung optimalen  $90^\circ$ -Winkel ab. Die entsprechenden Mn-N-Bindungslängen liegen mit durchschnittlich  $2.25 \text{ \AA}$  innerhalb des erwarteten Bereiches für Imidazol- und *N*-Alkylimidazol-Komplexe von  $\text{Mn}(\text{II})$  ( $\sim 2.21$ - $2.28 \text{ \AA}$ ). Auch bei den Komplexen des Eisens und Kobalts (Kap. 4.1.4) belegen die Fe-N-Bindungswinkel mit durchschnittlich  $88.8^\circ$  und die Co-N-Bindungswinkel mit durchschnittlich  $87.6^\circ$  eine entsprechende Stauchung des Koordinationsoktaeders. Die Fe-N-Bindungslängen ( $\bar{O} 2.09 \text{ \AA}$ ) und die Co-N-Bindungslängen ( $\bar{O} 2.15 \text{ \AA}$ ) sind auch hier in der erwarteten Größenordnung (Fe-N  $\sim 2.09$ - $2.24 \text{ \AA}$ , Co-N  $\sim 2.09$ - $2.11 \text{ \AA}$ ). In den hier synthetisierten Mangan-Komplexen liegt das Zentralatom als  $d^5$ -high-spin-Ion vor, wie auch an einer exemplarischen SQUID-Messung am Komplex  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  **40** bestätigt werden konnte (Kap. 5.1).

Eine weitere Gruppe potentieller Katalysatoren für die Bleichkatalyse basieren auf SCHIFF-Basen-Liganden (Kap. 3.4.2). Da einige Mangan-Komplexverbindungen auf Salen-Basis bekannt sind, sollten hier weitere Vertreter dieser Ligandklasse synthetisiert und untersucht werden (vgl. Abbildung 87). Diese vierzähligen  $N_2O_2^{2-}$ -Chelatliganden koordinieren an Metallionen sowohl über die Imin-Stickstoff-Atome als auch über die Sauerstoff-Atome der Hydroxyphenyl-Einheiten. Die Azomethin-Funktionalitäten sind unter Waschbedingungen nicht hydrolysestabil.

H<sub>2</sub>(Salen)

**Abbildung 87:** *N,N'*-  
Ethylenbis(salicylimin)  
H<sub>2</sub>(Salen).

H<sub>2</sub>(bpphen)H<sub>2</sub>(bpipy)

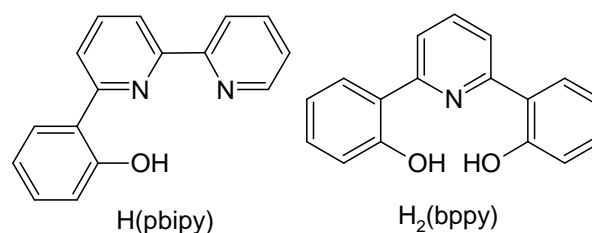
**Abbildung 88:**  
Hydrolysestabile Diiminliganden  
H<sub>2</sub>(bpphen) **22** und H<sub>2</sub>(bpipy).

ausreichenden Mengen erhalten. Als Ergänzung zu diesen zu SCHIFF-Basen analogen Verbindungen wurde 2,6-Bis(2-hydroxyphenyl)pyridin **31** (H<sub>2</sub>(bppy), Abbildung 89 Rechts) als ein tridentates Analogon über einen zweistufigen Syntheseweg dargestellt.

Da Derivate des 2,9-(2,2'-Bishydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolins **22** eine schlechte Löslichkeit in wässriger Umgebung aufweisen, wurden Versuche durchgeführt, das Ligandgerüst durch Einführung von löslichkeitsvermittelnden Gruppen zu modifizieren. Verschiedenste Methoden zur Sulfonierung an **21** führten dabei in mäßigen Ausbeuten zu sulfonierten Produkten, jedoch gelang im Anschluss die Entschützung der Methoxyphenyl-Gruppen nicht ohne Desulfonierung.

Daher werden diese in einem Bipyridin- bzw. Phenanthrolin-Rückgrat in ein aromatisches System eingebunden und damit vor Hydrolyse geschützt (vgl. Abbildung 88). Die Darstellung von 2,9-(2,2'-Bishydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin **22** (H<sub>2</sub>(bpphen), Abbildung 88 Oben) gestaltete sich als deutlich aufwändiger als zunächst vermutet, gelang jedoch nach Optimierung der Literaturvorschrift über die Zwischenstufe 2,9-(2,2'-Bismethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin **21** (Kap. 4.2.1).

Als Vertreter entsprechender Ligandstrukturen mit einem 2,2'-Bipyridin-Rückgrat konnte der dreizählige Ligand 6-(2-Hydroxyphenyl)-2,2'-bipyridin **29** (H(pbipy), Abbildung 89 Links) dargestellt werden. 2,6-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,2'-bipyridin (H<sub>2</sub>(bppy), Abbildung 88 Unten) wurde nicht in



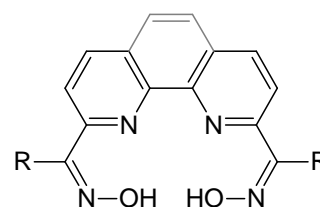
H(pbipy)

H<sub>2</sub>(bppy)

**Abbildung 89:** Tridentate Liganden H(pbipy) **29**  
(Links) und H<sub>2</sub>(bppy) **31** (Rechts).

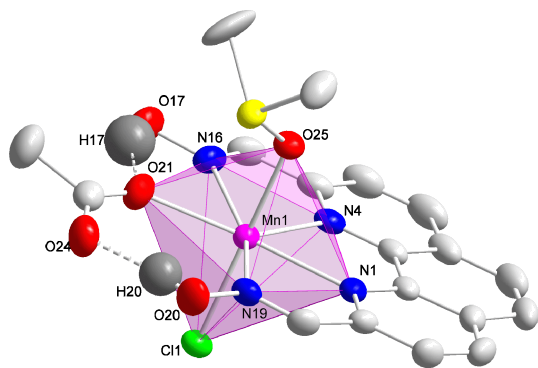
Insgesamt konnte die Synthese des bereits bekannten Komplexes  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bpphen})(\text{Cl})(\text{L})]$  **51**<sup>[111]</sup> reproduziert und die Synthese der Komplexe  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bpphen})(\text{L}_2)]$  **52** und  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pbipy})_2]$  **53** realisiert werden (L = Lösungsmittel, Kap. 4.2.2). Da diese Komplexe für den Waschprozess aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit in Wasser ohnehin ungeeignet sind und in Anbetracht der in Relation zum Aufwand extrem unbefriedigenden Ergebnisse wurden weitere Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung an dieser Stelle nicht fortgeführt.

Da Oxim-Übergangsmetallkomplexe in Bezug auf deren katalytische Aktivität im Bleichprozess bislang unerforscht sind, wurden im Rahmen der Arbeit auch Oximkomplexe des Mangans berücksichtigt (Kap. 4.3.2). Die Hydroxyl-Imin-Einheiten des Oxims wurden über ein Bipyridin- bzw. Phenanthrolin-Grundgerüst verbrückt, um so neue Liganden zu generieren, die die koordinativen Eigenschaften des Oxims mit einem chelatisierenden Rückgrat kombinieren. Des Weiteren sollte die Einbindung der Hydroxyl-Imin-Einheiten in ein aromatisches System diese deutlich weniger anfällig gegen Hydrolyse unter Waschbedingungen machen. Die neuen Liganden 6,6'-Bisformyloxim-2,2'-bipyridin **33** ( $\text{H}_2(\text{bfobipy})$ , Abbildung 90) und 6,6'-Bisacetyloxim-2,2'-bipyridin **35** ( $\text{H}_2(\text{baobipy})$ , Abbildung 90) wurden ausgehend von 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin **25** (vgl.



**Abbildung 90:** Bisglyoximderivate mit Bipyridin- oder Phenanthrolin-Rückgrat.  
 $\text{H}_2(\text{bfobipy})$  **33**: R = H (grau)  
 $\text{H}_2(\text{baobipy})$  **35**: R = Me (grau)  
 $\text{H}_2(\text{bfophen})$  **37**: R = H

Kap. 4.2.1) synthetisiert. Da 2,9-Dibromo- bzw. 2,9-Dichlorophenanthrolin im Handel nicht verfügbar ist, wurde das bekannte 1,10-Phenanthrolin-2,9-bisformyloxim **37** ( $\text{H}_2(\text{bfophen})$ , Abbildung 90) nach Optimierung ausgehend von Neocuproin synthetisiert (Kap. 4.3.1). Die Liganden zeichnen sich durch eine allgemein schlechte Löslichkeit aus. Aufgrund der mäßigen Ausbeuten konnten nur geringe Mengen der Liganden gewonnen werden.



**Abbildung 91:** Kristallstruktur von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bfophen})(\text{OAc})(\text{dmsO})(\text{Cl})] \cdot \text{DCM}$  **56**.

Aus allen Umsetzungen mit Mangan(II)-Präkursoren wurden stets dunkelorange Verbindungen gewonnen, die wie die Liganden nur in DMSO/DMF begrenzt löslich waren. Lediglich aus einer Umsetzung von  $\text{H}_2(\text{bfophen})$  **37** mit  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in DMSO konnten geringste Mengen an kristallinem Komplex gewonnen werden (Kap. 4.3.2). Gemäß der Kristallstrukturanalyse handelt es sich dabei um

den Komplex  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2(\text{bfophen}))(\text{OAc})(\text{dmsO})(\text{Cl})] \cdot \text{DCM}$  **56** (Abbildung 91). Durch die vorliegende Kristallstruktur wird bestätigt, dass  $\text{Mn}^{2+}$  als relativ weiches Kation bevorzugt von den Stickstoffatomen des Liganden koordiniert wird (vgl. Kap. 3.4.2).

Interessanterweise führen Umsetzungen mit unterschiedlichen Mangan(III)-Präkursoren auch zu unterschiedlichen Komplexverbindungen (Abbildung 92). Durch Zugabe einer Hilfsbase wie Triethylamin wurde dabei die

Deprotonierung der Hydroxy-Gruppen der Oxim-Einheiten unterstützt. Umsetzungen von 1,10-Phenanthrolin-2,9-bisformyloxim

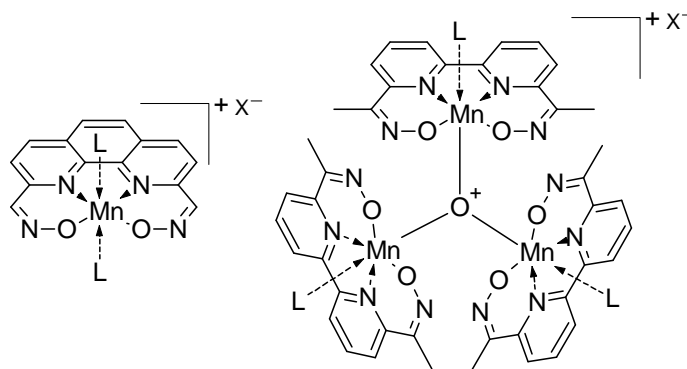
$\text{H}_2(\text{bfophen})$  **37** mit Mangan(III)-acetylacetonat lassen gemäß Massenspektrometrie darauf

schließen, dass eine monomere Komplexverbindung des Typs

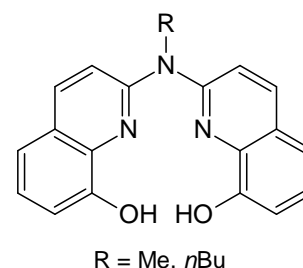
$[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bfophen})(\text{L}_2)](\text{BPh}_4)$  **55** ( $\text{L}$  = Lösungsmittel) vorliegt. Bei der Umsetzung von 6,6'-Bisacetyloxim-2,2'-bipyridin  $\text{H}_2(\text{baobipy})$  **35** mit  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OAc})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  hingegen lässt sich aus der Massenspektroskopie darauf schließen, dass im Produkt drei Manganatome über ein gemeinsames Sauerstoffatom zentral verbrückt sind. Somit sollte der Komplex in Form der trimeren Verbindung  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu\text{-O})(\text{baobipy})_3(\text{L})_3](\text{BPh}_4)$  **54** ( $\text{L}$  = Lösungsmittel) beschrieben werden (Kap. 4.3.2). Bislang konnten noch keine für die Kristallstrukturanalyse geeigneten Einkristalle gewonnen werden, so dass eine endgültige Bestätigung der postulierten Strukturen noch aussteht.

Als weitere im weitesten Sinne mit Salenen vergleichbare und hydrolysestabile Ligandsysteme wurden hier *N*-Alkyl-2,2'-bis(8-hydroxychinoline) verwendet. Ein Nachteil ergibt sich daraus, dass lediglich *N*-Methyl-2,2'-bis(8-hydroxychinolin) NMe-bisq **38** und *N*-Butyl-2,2'-bis(8-hydroxychinolin) NBu-bisq **39** kommerziell erhältlich sind (Abbildung 93), jedoch keine verwendbaren Informationen bezüglich der synthetischen Zugänglichkeit existieren (vgl. Kap. 3.4.2).

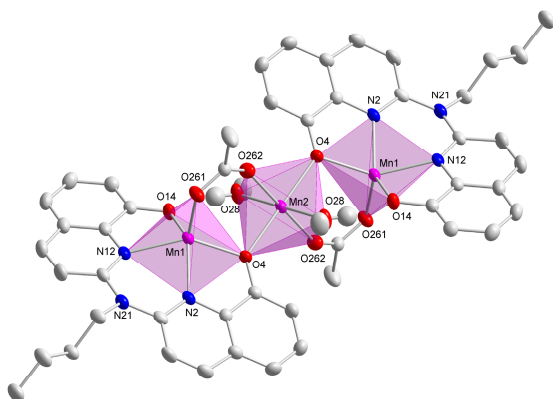
Die Umsetzungen der verfügbaren *N*-Alkyl-2,2'-bis(8-hydroxychinolin)-Liganden zu Mangan(II)- und Mangan(III)-Komplexen konnten erfolgreich durchgeführt werden.



**Abbildung 92:** Postulierte Strukturformeln der Verbindungen  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bfophen})(\text{L}_2)](\text{BPh}_4)$  **55** (Links) und  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu\text{-O})(\text{baobipy})_3(\text{L})_3](\text{BPh}_4)$  **54** (Rechts).  $\text{L}$  = Lösungsmittel.



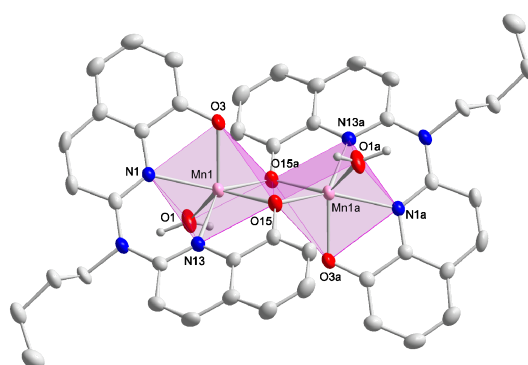
**Abbildung 93:** Die hier verwendeten *N*-Alkyl-2,2'-bis(8-hydroxychinoline). NMe-Bisq **38**:  $\text{R} = \text{Me}$ , NBu-Bisq **39**:  $\text{R} = n\text{Bu}$ .



**Abbildung 95:** Kristallstruktur von  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\text{NBu-bisq})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2]$  **59**.

Die Reaktion von *N*-Butyl-2,2'-bis(8-hydroxychinolin) NBu-bisq **39** mit  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  führte zu einer dreikernigen Komplexverbindung, in der jeweils zwei Mangan-NBu-bisq-Einheiten über eine Manganacetat-Einheit verbunden sind (Abbildung 95). Die Identität des Komplexes  $[\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{NBu-bisq})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2]$  **59** konnte anhand von Massenspektroskopie,

Elementaranalyse und Kristallstrukturbestimmung bestätigt werden (Kap. 4.4.1). Das Manganatom in der verbrückenden Mangan(II)-acetat-Einheit ist nahezu ideal oktaedrisch umgeben, während die Manganatome der zwei Mangan-NBu-bisq-Einheiten in einer verzerrt pyramidalen Umgebung vorliegen. Das nachträgliche Entfernen der verbrückenden Mangan(II)-acetat-Einheit zur Generierung einer mononuklearen Spezies gelang nicht, da die Verbindung erst unter harschen Bedingungen und unter Zugabe starker Basen unter Zersetzung reagiert. Die Zugabe von wässrigem Ammoniak als Hilfsbase zur Reaktionslösung führte schließlich zur Bildung einer dinuklearen Komplexverbindung. Massenspektroskopische Untersuchungen und die Ergebnisse der Elementaranalytik machten deutlich, dass die isolierte Verbindung einer Ligand/Metall 1:1-Stöchiometrie entsprechen muss. Die Identität der Verbindung  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{NBu-bisq})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  **60** ergab sich aus kristallstrukturanalytischen Untersuchungen. Es handelt sich um einen zweikernigen Komplex, in dem zwei Mangan-NBu-bisq-Einheiten über jeweils ein gemeinsames Sauerstoffatom eines Phenolat-Armes der Hydroxychinolin-Einheit verbrückt sind. Das Koordinationspolyeder um beide Manganatome ist jeweils ein verzerrtes trigonales Prisma, wobei beide Prismen über eine gemeinsame Kante verbunden sind (Abbildung 94).



**Abbildung 94:** Kristallstruktur von  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{NBu-bisq})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  **60**.

Aus Umsetzungen von  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  mit *N*-Methyl-2,2'-bis(8-hydroxychinolin) NMe-bisq **38** wurden unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen der dreikernige Komplex  $[\text{Mn}_3(\text{NMe-bisq})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2]$  **57** und der zweikernige Komplex  $[\text{Mn}_2(\text{NMe-bisq})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  **58** erhalten. Der geringfügige Unterschied der beiden Ligandstrukturen am Stickstoff-

Brückenatom führt zu einer drastischen Verschlechterung der Löslichkeit der NMe-bisq-Komplexe gegenüber den NBu-bisq-Komplexen. Einkristalle für kristallstrukturanalytische Untersuchungen konnten bislang nicht gewonnen werden, jedoch wird die Identität der Verbindungen eindeutig anhand der Massenspektroskopie und Elementaranalytik bestätigt. Die Umsetzung der Liganden mit  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OAc})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und anschließender Anionenaustausch durch Zugabe von Natriumtetrafluoroborat führen zu homogenen dunkelgrünen Feststoffen, die gemäß Elementaranalytik und Massenspektroskopie den mononuklearen Tetrafluoroborat-Komplexen  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{NMe-bisq})]\text{BF}_4$  **61** und  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{NBu-bisq})]\text{BF}_4$  **62** entsprechen. Die Massenspektren weisen darauf hin, dass die Verbindungen nicht als monomere Verbindungen vorliegen, jedoch gelang eine endgültige Bestätigung der Identität der Verbindungen anhand von Kristallstrukturdaten bislang noch nicht.

Die Fähigkeit der im Rahmen der Arbeiten dargestellten Komplexverbindungen des Mangans unter Waschbedingungen eine katalytische Aktivierung von Wasserstoffperoxid zu bewirken, wurden durch Waschversuche bei der *Fa.* HENKEL überprüft (Kap. 5.2). Dabei wurden vorwiegend die neuen Trisazaarylphosphin-Mangan-Komplexe **40-50** und die neuen *N*-Alkyl-2,2'-bis(8-hydroxychinolin)-Mangan-Komplexe **57-60** untersucht. Aus den dortigen Ergebnissen ergibt sich, dass die eingesetzten Komplexverbindungen zwar katalytische Aktivität zeigen, diese jedoch in keinem Fall die Bleichwirkung des bewährten, allerdings stöchiometrisch einzusetzenden TAED-Systems (Kap. 3.1) übertrifft. In einigen Fällen kann durch die eingesetzten Katalysatoren eine mit TAED vergleichbare Bleichwirkung erzielt werden. Untersuchungen zur systematischen Optimierung gestalten sich schwierig, da gerade im Falle der Trisazaarylphosphin-Liganden davon ausgegangen werden muss, dass sich die eigentliche katalytisch aktive Spezies erst durch Ligand-P-Oxidation und partiellen Zerfall des Präkatalysators bildet. Sowohl die Verbesserung der Zugänglichkeit des Manganatoms als auch die Optimierung der Löslichkeitseigenschaften könnten in folgenden Arbeiten vielversprechende Ansatzpunkte zur Generierung katalytisch noch stärker bleichaktiver Verbindungen bieten.





---

## 7. Summary

---

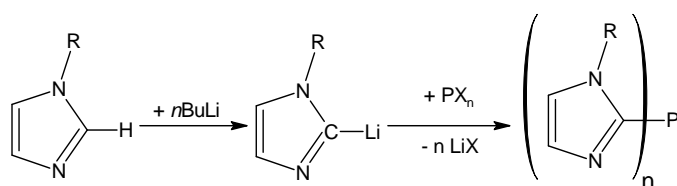
This work is primarily dedicated to the synthesis of numerous tri- and tetradentate N,O-chelating ligands which should be capable to coordinate manganese in different oxidation states and to form stable complexes. These ligands should be stable in aqueous solution over a wide range of possible pH-values and should resist oxidative decomposition. These requirements are based on the objective target to use the resulting complexes as bleach-catalysts for the activation of the low-cost oxidizing agent hydrogen peroxide in laundry detergents. Furthermore these complexes should be compatible with all other typical ingredients of the detergent. Laying the focus on manganese as redox-catalytic centre is a consequence of its ability to form a variety of stable compounds and to show high activities in bleaching systems. Additional to that manganese provides the benefit to be non-toxic and that manganese-complexes are already known in activation of hydrogen peroxide (Chap. 3.3). The suitability of the synthesized complexes for usage in laundry detergents is finally tested under standardized conditions at HENKEL.

The mainly focussed ligands of this work are related to Me<sub>3</sub>tacn (1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane) which acts as a neutral *N,N,N*-donating ligand (Chap. 3.4.1). Manganese complexes of Me<sub>3</sub>tacn had been already used in detergent compositions, but the high activity resulted as side effect in decomposition of colours and fibres in textiles. Nevertheless the high activity of the Mn-Me<sub>3</sub>tacn-system leads to the presumption that related neutral tripod *N*-donor ligands may lead to active bleach catalytic complexes. Furthermore the synthesized ligands will contain imidazole-units in their structural pattern. Regarding that imidazoles are known from a high variety of iron-, zinc- and manganese-containing proteins in nature they seem to be a reasonable choice. Several chelating multidentate ligand structures containing multiple imidazole-units as coordinating site are known in which the imidazole units are bridged via different bridging-functions (Chap. 3.4.1).

Analogous ligand structures with a phosphorous atom as bridging unit between the imidazole rings are not well investigated. Especially their usage in context of catalytic activation of hydrogen peroxide is still not reviewed. The general layout of the ligands tris(1-methylimidazole-2-yl)phosphine **11** (timp), tris(1-methylbenzimidazole-2-yl)phosphine **12** (tbimp), tris(imidazole-2-yl)phosphine **13** (htimp), tris(4,5-dimethylimidazole-2-yl)phosphine **14** (tdmimp) und tris(1,4,5-trimethylimidazole-2-yl)phosphine **15** (ttmimp) synthesized in this work is shown in Figure 1.

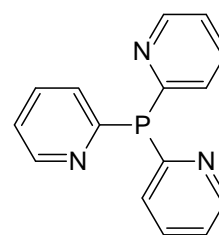
## Summary

In case of *N*-alkylated imidazoles the synthetic approach was accomplished in a two-step reaction. First the proton at C2-position of the imidazole-ring is deprotonated with an adequate strong base followed by reaction of the created C-nucleophiles with  $PX_3$ -electrophiles ( $X = Cl, Br$ , Scheme 1). Known literature procedures proved to be not reproducible and needed to receive significant modifications or completely new synthetic routes had to be established (Chap. 4.1.1, 4.1.2).



**Scheme 1:** Synthetic approach to P-bridged imidazole ligands.

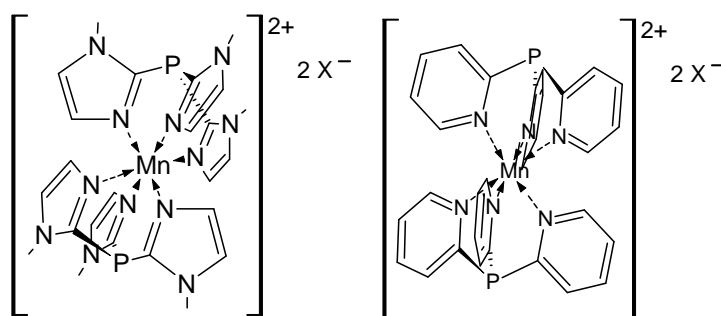
Based on patent law requirements it was required to broaden the structural pattern generally to azaaryl-ligand-structures. To complement the synthesized imidazole-ligands by tris-(2-pyridyl)phosphine **16** (tpyp, Figure 2) seemed to be appropriate. Even though **16** is already known no attempt according to the literature procedures resulted in acceptable yields. Surprisingly it was observed that even through - in literature not mentioned - minimal changes of reaction conditions yields are repeatably increased five-times (Chap. 4.1.2). Although the synthesis of most of the compounds had been far more extensive and time-consuming than suspected, the ligands **11-16** were successfully obtained in good yields.



**Figure 2:** Structure of tris-(2-pyridyl)phosphine **16** (tpyp).

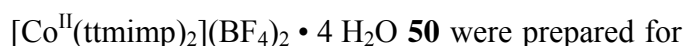
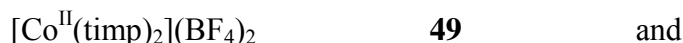
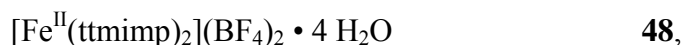
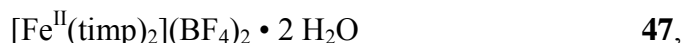
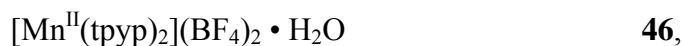
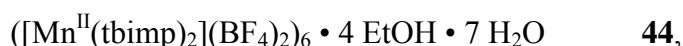
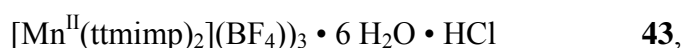
Initially all attempts to prepare manganese complexes from these ligands were performed according to literature procedures known from related complexes (Chap. 3.4.1). First of all the salts  $Mn^{II}(OAc)_2 \cdot 4 H_2O$  or  $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$  were usually used as source for the metal cation since they are easy available, whilst the repertory of analogous Mn(III) or Mn(IV) salts is limited. Additional to that  $Mn^{II}(BF_4)_2 \cdot 6 H_2O$  was synthesized as precursor. As an educated guess Mn(II) complexes should be oxidized anyway to higher valency species under bleaching conditions anyway. Conversions of the Mn(II) salts with the ligands **11-16** were expected to result in octahedral, facial coordinated Mn(II) complexes in which the three remaining coordination positions are occupied by corresponding anions or solvent molecules according to known late transition metal complexes.

None of the reactions of a Mn(II) salt with tris(1-methylimidazole-2-yl)phosphine **11** or tris(1-methylbenzimidazole-2-yl)phosphine **12** resulted in a manganese complex with only one facial coordinated ligand. In all cases and independent from metal-ligand-ratio by two ligands sixfold coordinated Mn cations were isolated (Chap. 4.1.3, Figure 3).



**Figure 3:** Isolated Mn(II) complexes; exemplary view on complex formed with ligand **11** (left) and with ligand **16** (right). X = anion, e. g.: BF<sub>4</sub>.

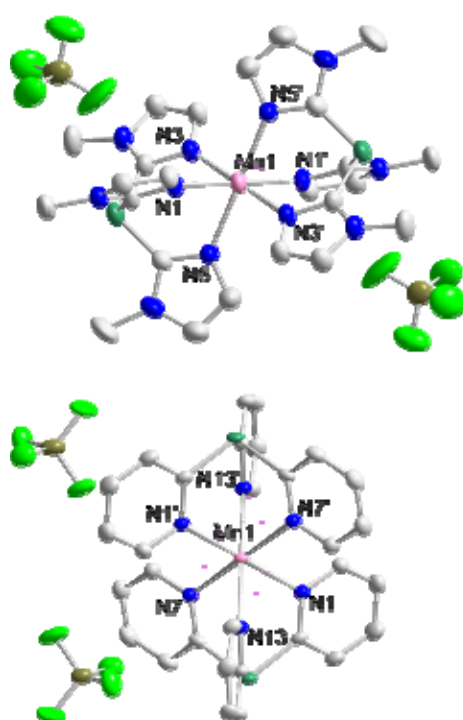
Based on this the complexes were thereafter obtained in nearly quantitative yield by reaction of Mn<sup>II</sup>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • 6 H<sub>2</sub>O with two equivalents of the corresponding ligand. Additional to the manganese complexes the analogous iron(II) and cobalt(II) complexes with the ligands tris(1-methylimidazole-2-yl)phosphine **11** and tris(1,4,5-trimethylimidazole-2-yl)phosphine **15** were prepared. In summary the transition metal complexes [Mn<sup>II</sup>(timp)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • 2 H<sub>2</sub>O **40**, [Mn<sup>II</sup>(htimp)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> • 4 MeOH **41**, [Mn<sup>II</sup>(ttmimp)<sub>2</sub>](MnCl<sub>4</sub>) • 6 H<sub>2</sub>O **42**,



the first time in this work (e.g. Figure 4). All

compounds were characterized on the basis of mass spectroscopy, elementary analysis and crystal structure analysis. Due to the paramagnetic character of Mn(II) ions NMR spectra of the

complexes will not result in usable information and weren't recorded. All ESI mass spectra showed characteristic signals for the fragments {[Mn<sup>II</sup>(L<sub>2</sub>)](X)}<sup>+</sup> and [Mn<sup>II</sup>(L<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> (L = ligand, X = anion).



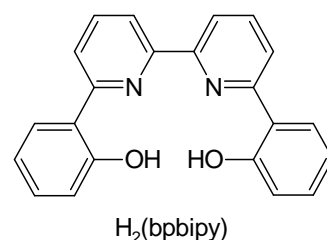
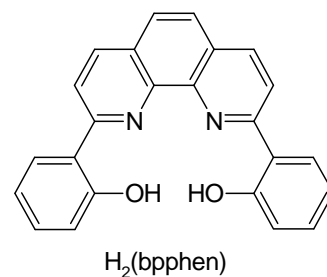
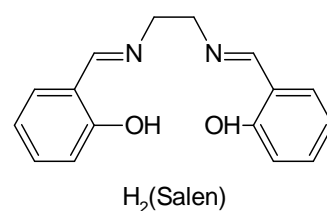
**Figure 4:** Exemplary view on crystal structure of [Mn<sup>II</sup>(timp)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • 2 H<sub>2</sub>O **40** (top) and [Mn<sup>II</sup>(tpyp)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • H<sub>2</sub>O **46** (bottom, 30% probability displacement ellipsoids).

Displacements, hydrogen atoms and solvent molecules have been omitted for clarity.

## Summary

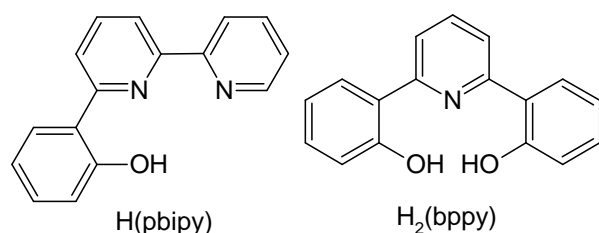
From crystal structures it is obvious that in all complexes the metal cations exhibit nearly perfect octahedral geometry resulting from the presence of two face-capping ligands with each ligand donating three imidazole nitrogen atoms to the coordination sphere (Chap. 4.1.3). A slight strain deformation is observed along the P-Mn-P-axis, caused by the opening angle at the P-bridging atom (C-P-C) and the bonding angles towards the ligand arms (P-C-N). The Mn-N angles are with a mean value of  $85.5^\circ$  very close to the ideal of  $90^\circ$  for octahedral setting. The mean value of the Mn-N distances is with  $2.25 \text{ \AA}$  in the expected range for imidazole and *N*-alkylimidazole complexes of Mn(II) ( $\sim 2.21$ - $2.28 \text{ \AA}$ ). Within the complexes of iron and cobalt (Chap. 4.1.4) the slight strain deformation of the octahedral coordination sphere is also observed, based on the Fe-N angles of  $\varnothing 88.8^\circ$  and the Co-N angles of  $\varnothing 87.6^\circ$ . Fe-N distances ( $\varnothing 2.09 \text{ \AA}$ ) and Co-N distances ( $\varnothing 2.15 \text{ \AA}$ ) are in expected range as well (Fe-N  $\sim 2.09$ - $2.24 \text{ \AA}$ , Co-N  $\sim 2.09$ - $2.11 \text{ \AA}$ ). As suspected the metal in the synthesized Mn-complexes is an  $\text{Mn}^{2+}$  high-spin centre, consistent with the magnetic moment of the complex  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  **40** exemplarily measured by SQUID (Chap. 5.1).

Another group of potentially useful ligands for bleaching catalysis are based on SCHIFF base compounds (Chap. 3.4.2). By the reason that several manganese complexes containing salen-like ligands are already known it seems appropriate to synthesize several new ligands related to salen (Figure 5). These  $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -donor ligands have the ability to establish coordination bonds to a metal centre via the imin nitrogen atoms as well as via the oxygen atoms of the hydroxyphenyl unit. Under bleaching conditions the azomethine groups in salenes are not stable and are hydrolyzed. To avoid this it is reasonable to incorporate them into an aromatic system by replacing the linking unit through a bipyridine or phenanthroline backbone. The synthetic approach to 2,9-(2,2'-bishydroxyphenyl)-1,10-phenanthroline **22** ( $\text{H}_2(\text{bpphen})$ , Figure 5 middle) proved itself to be much more extensive than suspected, but could be successfully accomplished via the intermediate 2,9-(2,2'-bismethoxyphenyl)-1,10-phenanthroline **21** after several optimisation steps of the literature known procedure (Chap. 4.2.1).



**Figure 5:** *N,N'*-ethylenbis(salicylimin)  $\text{H}_2(\text{Salen})$ . Hydrolytically stable diiminoligands  $\text{H}_2(\text{bpphen})$  **22** and  $\text{H}_2(\text{bpbipy})$ .

As representative compound with a 2,2'-bipyridine backbone the tridentate ligand 6-(2-hydroxyphenyl)-2,2'-bipyridin **29** (H(pbipy), Figure 6 left) was synthesized, whilst the tetradentate analogue 2,6-bis(2-hydroxyphenyl)-2,2'-bipyridin ( $H_2$ (bppy), Figure 5 bottom)

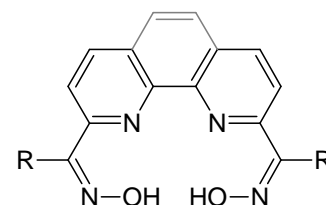


**Figure 6:** Tridentate ligands H(pbipy) **29** (left) and  $H_2$ (bppy) **31** (right).

could only be obtained in insufficient yields. For representative purposes the tridentate compound 2,6-bis(2-hydroxyphenyl)pyridin **31** ( $H_2$ (bppy), Figure 6 right) was prepared as well. Since it is known that compounds based on 2,9-

(2,2'-bishydroxyphenyl)-1,10-phenanthroline **22** are usually insoluble in water several experiments were accomplished to modify the ligand pattern by sulfonate groups to increase their solubility. Different ways for sulfonation on **21** resulted in moderate yields the desired product, but the necessary following reactions for the cleaving of the methyl groups from the methoxyphenyl functions led to split-off of the sulfonate groups as well (Chap. 4.2.1). Finally it had been possible to reproduce the synthesis of literature known complex  $[Mn^{III}(bphen)(Cl)(L)]$  **51** and furthermore the synthesis of the complexes  $[Mn^{II}(bphen)(L_2)]$  **52** ( $L$  = solvent) and  $[Mn^{II}(pbipy)_2]$  **53** (Chap. 4.2.2). Even though the ESI mass spectra indicated the existence of **52** and **53** it had not been possible to obtain them analytically pure or suitable crystals for X-ray analysis thus far. Regarding that these complexes are most likely inappropriate for laundry detergents caused by their bad solubility and with respect to the necessary workload further experiments were not continued at this point.

Since oxime transition metal complexes are widely unknown regarding their behaviour in bleaching processes (Chap. 3.4.2) some derivatives were taken into consideration in this work. By bridging two hydroxylimine functionalities via a bipyridine- or a phenanthroline-backbone the coordinative properties of the oxime is complemented with a chelating effect. Furthermore the implementation of the hydroxyl-imine functionalities into an aromatic system will stabilize them under washing conditions. Starting from 6,6'-dibrom-2,2'-bipyridine **25** the two new ligands 6,6'-bisformyloxime-2,2'-bipyridine **33** ( $H_2$ (bfobipy), Figure 7) and 6,6'-bisacetyloxime-2,2'-bipyridine **35** ( $H_2$ (baobipy), Figure 7) were synthesized (Chap. 4.3.1).

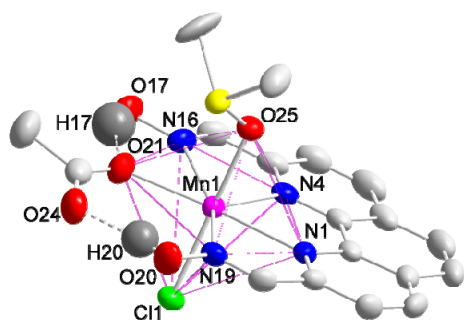


**Figure 7:** Derivatives of oximes attached to a bipyridine- or phenanthroline-backbone.  $H_2$ (bfobipy) **33**: R = H (grey),  $H_2$ (baobipy) **35**: R = Me (grey) and  $H_2$ (bfophen) **37**: R = H.

## Summary

Due to the inavailability of 2,9-dibromo- or 2,9-dichlorophenanthroline the known ligand 1,10-phenanthroline-2,9-bisformyloxime **37** ( $H_2(bfophen)$ , Figure 7) was synthesized under modified literature reaction conditions starting from neocuproine (Chap. 4.3.1). All reactions with Mn(II) precursors resulted in dark orange compounds which were like the ligands only slightly soluble in DMSO/DMF.

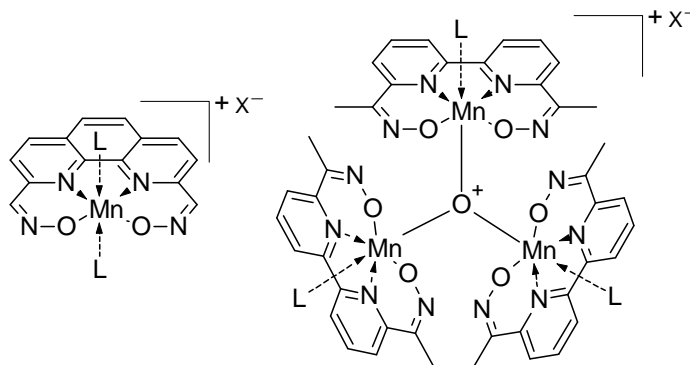
Only reaction of  $H_2(bfophen)$  **37** with  $Mn^{II}(OAc)_2 \cdot 4 H_2O$  merely resulted in a very small amount of crystalline material (Chap. 4.3.2). It was confirmed by x-ray analysis that the compound is assumed to be the complex



**Figure 8:** Crystal structure of **56** (30% probability displacement ellipsoids). Displacements, hydrogen atoms and solvent molecules have been omitted for clarity.

assumed to be the complex  $[Mn^{II}(H_2(bfophen))(OAc)(dmsO)(Cl)] \cdot DCM$  **56** (Figure 8). It did not work out so far to gain larger amounts of this complex. On the basis of the x-ray analysis it is obvious that the soft cation  $Mn^{2+}$  prefers to be coordinated by the nitrogen atoms of the ligand (Chap. 3.4.2).

Further reactions of these ligands with various Mn(III) precursors resulted in different complexes (Figure 9). By addition of bases like triethylamine or pyridine the deprotonation of the hydroxyl groups located at the oxime units was supported to give the dianionic ligand. Mass spectra are indicating that from reactions of 1,10-phenanthroline-2,9-bisformyloxime



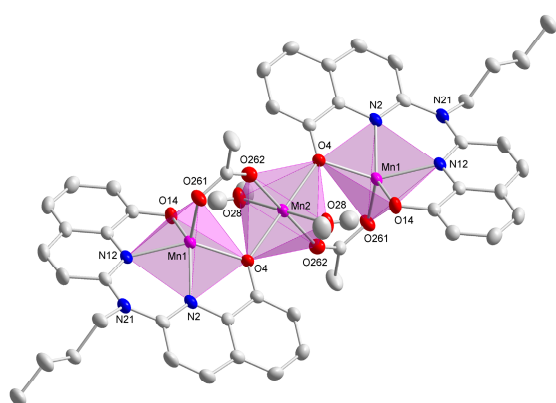
**Figure 9:** Postulated structures of the complexes  $[Mn^{III}(bfophen)(L_2)](BPh_4)$  **55** (left) and  $[Mn^{III}_3(\mu-O)(baobipy)_3(L)_3](BPh_4)$  **54** (right). L = solvent.

$H_2(bfophen)$  **37** with  $Mn(acac)_3$  the monomeric complex  $[Mn^{III}(bfophen)(L_2)](BPh_4)$  **55** (L = solvent) is formed, whilst from reactions of 6,6'-bisacetyloxim-2,2'-bipyridine  $H_2(baobipy)$  **35** with  $Mn^{III}(OAc)_3 \cdot 2 H_2O$  a trinuclear complex  $[Mn^{III}_3(\mu-O)(baobipy)_3(L)_3](BPh_4)$  **54** (L = solvent) is obtained, in which three manganese atoms are linked by a central oxygen atom (Chap. 4.3.2). It did not work out so far to gain suitable crystals for x-ray analysis.

Another group of to salenes comparable ligands which are non-sensitive against hydrolysis are represented by *N*-methyl-2,2'-bis(8-hydroxyquinoline) NMe-bisq **38** and *N*-butyl-2,2'-bis(8-hydroxyquinoline) NBu-bisq **39** (Figure 10). The main disadvantage is that only these both

compounds are commercially available and that there is no further useful information related to their synthetic accessibility (Chap. 3.4.2).

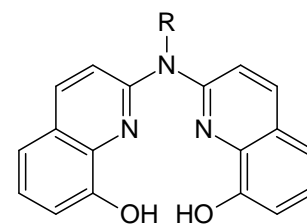
Reactions of *N*-butyl-2,2'-bis(8-hydroxyquinoline) NBu-bisq **39** with  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  resulted in a trinuclear complex in which two manganese-NBu-bisq-fragments are linked by a  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$  unit (Figure 11). The complex  $[\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{NBu-bisq})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2]$  **59** was characterized by mass spectra,



**Figure 11:** Crystal structure of  $[\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{NBu-bisq})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2]$  **59** (30% probability displacement ellipsoids).

Displacements, hydrogen atoms and solvent molecules have been omitted for clarity.

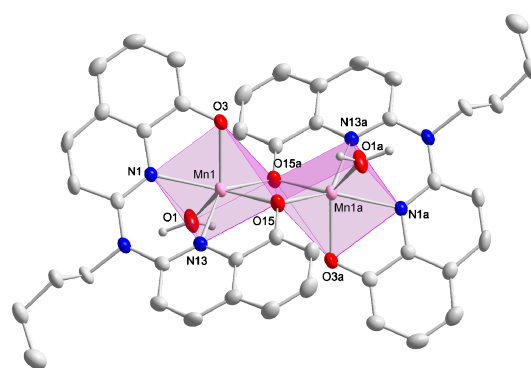
Surprisingly the addition of aqueous ammonia during the reaction is leading to a complex representing a ligand/metal 1:1-stoichiometrie as confirmed by mass spectroscopy and elemental analysis. The composition of the complex  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{NBu-bisq})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  **60** was finally confirmed by x-ray structure determination revealing that it is a dinuclear complex in which two Mn-NBu-bisq units are linked each by a shared oxygen atom of one of each phenolate groups of the hydroxyquinoline sites. Each metal is surrounded in trigonal prismatic fashion and both coordination polyhedra are linked by a shared edge (Figure 12).



R = Me, *n*Bu

**Figure 10:** The used *N*-alkyl-2,2'-bis(8-hydroxyquinolines). NMe-Bisq **38**: R = Me, NBu-Bisq **39**: R = *n*Bu.

While the bridging manganese atom is surrounded in nearly perfect octahedral fashion the manganese atoms coordinated by the ligand shows a slightly distorted pyramidal coordination sphere. Further experiments proved that it is nearly impossible to remove the bridging  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$  unit afterwards the complex formation to create a mononuclear species, because the complex reacts only under harsh conditions resulting in decomposition.



**Figure 12:** Crystal structure of  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{NBu-bisq})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  **60** (30% probability displacement ellipsoids). Displacements, hydrogen atoms and solvent molecules have been omitted for clarity.

## Summary

Reactions  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  under similar reaction conditions with *N*-methyl-2,2'-bis(8-hydroxyquinolin) NMe-bisq **38** gave the analogous trinuclear complex  $[\text{Mn}_3(\text{NMe-bisq})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2]$  **57** and the dinuclear complex  $[\text{Mn}_2(\text{NMe-bisq})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  **58** respectively. It is notable that the slight difference in the ligand pattern at the bridging nitrogen atom is causing a dramatic lowering of the solubility of the NMe-bisq-complexes in comparison to the NBu-bisq-complexes. Due to that there are no suitable crystals for x-ray analysis available so far, but the compounds are characterized by mass spectroscopy and elementary analysis. The conversion of these ligands with  $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OAc})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  and an excess of sodium tetrafluoroborate led to greenish compounds. Referring to mass spectroscopy and elementary analysis it can be assumed that these solids correspond the complexes  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{NMe-bisq})(\text{L}_2)]\text{BF}_4$  **61** and  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{NBu-bisq})(\text{L}_2)]\text{BF}_4$  **62** (L = solvent) respectively.

The ability of the complexes synthesized in this work to act as catalysts for the activation of hydrogen peroxide in laundry detergents has been examined by washing tests at HENKEL (Chap. 5.2). Primarily the new trisazarylphosphine manganese complexes **40-50** and the new *N*-alkyl-2,2'-bis(8-hydroxyquinoline) manganese complexes **57-60** have been used. Referring to the results it is obvious that the complexes not in any case exceed the bleaching performance of the proven stoichiometric TAED system (Chap. 3.1). These results for sure do not match the expected performance although keeping in mind that the synthesized complexes (catalytic process) are nearly as good as TAED (stoichiometric process). Further systematic optimisation is rather difficult since it can be assumed that the catalytic species is generated via ligand P-oxidation and/or partial decomposition of the precatalysts in the bleaching system, especially regarding the trisazaarylphosphine ligands with enclosed coordination sphere. Both the improvements of the solubility as well as an improvement of the accessibility to the manganese atom are possible approaches for following experiments to create catalytically more active compounds for bleaching processes.



---

## 8. Experimenteller Teil

---

Alle Arbeitsvorgänge wurden, sofern dabei luft- und/oder feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen eingesetzt oder erhalten werden sollten, mittels Schlenkrohrtechnik unter einer Schutzgasatmosphäre von nachgereinigtem Argon (Reinheitsgrad 4.8, Trocknung mit P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>-Granulat) in heiß zusammengesetzten und im Ölpumpenvakuum ( $\sim 10^{-2}$  mbar) abgekühlten Glasapparaturen durchgeführt.

Die Einwaage sowie Lagerung und Probenvorbereitung für die Analytik von luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen erfolgten in einer Glovebox des Typs MB 150 BG-I oder Lab Master 130 (Fa. BRAUN).

Die Lösungsmittel wurden nach allgemein gebräuchlichen Methoden<sup>[207]</sup> unter Schutzgasatmosphäre destillativ gereinigt und über Adsorptionssäulen mit einer Befüllung aus Alox / Molsieb 3Å / Cu-Katalysator absolutiert und gelagert.

Eingesetzte **Edukte und Reagenzien** wurden – sofern kommerziell erhältlich – von den Firmen SIGMA-ALDRICH, ACROS oder MERCK erworben und zumeist nach weiterer Aufreinigung eingesetzt. Die Bezeichnung *n*BuLi in den Synthesevorschriften steht, sofern nicht weiter ausgeführt, allgemein als Platzhalter für Lösungen von *n*BuLi in Hexan, welche entweder als 1.6 oder 2.5 molare Lösungen kommerziell erhältlich sind und in dieser Form eingesetzt wurden. Die Angabe von Flüssigkeitsmengen erfolgt für Lösungsmittel in Milliliter (ml) und für Reagenzien in Gramm (g).

**Säulenchromatographische Aufreinigungen** erfolgten an Kieselgel 60 (0.04 – 0.063 mm) (Fa. MERCK) überwiegend als Flash-Chromatographie. Für **Dünnschichtchromatographie** (DC) wurden Aluminium-DC-Fertigplatten mit einer Kieselgel F254-Beschichtung (Fa. MERCK) verwendet. Dabei erfolgte die Detektion über Fluoreszenzanregung mit einer UV-Lampe ( $\lambda = 254$  nm).

## Experimenteller Teil

### Analytische Methoden:

Die **Elementarzusammensetzung** (C, H, N) wurde durch die zentrale Routineanalytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg mit einem Gerät des Typs *Elementar Vario EL* (Fa. ELEMENTAR) durch Verbrennungsanalyse bestimmt. Der **Metallgehalt** der erhaltenen Komplexverbindungen wurde nach Aufschluss der Probe in Perchlorsäure und Salzsäure mit einem Gerät des Typs *AAS 5000* (Fa. PERKIN-ELMER) durch Atom-Absorptions-Spektroskopie ermittelt.

In einigen Fällen wurden entsprechende Daten auch von der Fa. HENKEL zur Verfügung gestellt bzw. bestätigt.

**Schmelz-** bzw. **Zersetzungspunkte** wurden mittels eines Schmelzpunkt-Bestimmungsgerätes B-540 der Fa. BÜCHI bestimmt. Sofern möglich wurden Schmelzpunkte mehrfach mit einem Gradienten von 1 - 5 °C/min bestimmt. Die Angaben erfolgen ohne Thermometerkorrektur als Mittelwert des Schmelzbereichs.

Die Aufnahme von **Kernresonanzspektren** erfolgte an folgenden Geräten:

BRUKER ARX200:  $^1\text{H}$  (200.1 MHz),  $^{13}\text{C}$  (50.3 MHz),  $^{19}\text{F}$  (121.5 MHz)

BRUKER ARX300:  $^1\text{H}$  (300.1 MHz),  $^{13}\text{C}$  (75.5 MHz),  $^{19}\text{F}$  (188.3 MHz)

BRUKER AMX300:  $^1\text{H}$  (300.1 MHz),  $^{13}\text{C}$  (75.5 MHz)

Alle angeführten Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die Angaben der chemischen Verschiebung beziehen sich auf die  $\delta$ -Skala.

Als Referenzsignale wurden – soweit möglich – die Lösungsmittelsignale der deuterierten Lösungsmittel verwendet.<sup>[208]</sup>

$^1\text{H}$ -NMR:  $\text{CDCl}_3$ : 7.26 ppm, DMSO- $d_6$ : 2.50 ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 7.16 ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR:  $\text{CDCl}_3$ : 77.16 ppm, DMSO- $d_6$ : 39.52 ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 128.06 ppm.

Die Multiplizitäten der Signale werden durch folgende Abkürzungen wiedergegeben:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, b = breites Signal.

Im Falle sich überlagernder Signale wird im Zweifelsfalle auch das optische Erscheinungsbild bewertet und die scheinbare Multiplizität durch den Zusatz p = pseudo gekennzeichnet.

**Massenspektren** wurden durch die zentrale Serviceabteilung für Massenspektrometrie des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg aufgenommen.

Elektronenspray-Ionisationsspektren (ESI) wurden an einem LTQ-FT oder einem QStarPulsar i (Fa. FINNIGAN) durchgeführt. Als Lösungsmittel diente je ca. 1 ml Methanol oder Acetonitril bzw. ein Gemisch dieser.

Elektronenstoß-Ionisationsspektren (EI) wurden an einem Varian MAT CH7 oder einem Varian MAT95 (Fa. FINNIGAN) gemessen.

MALDI-TOF-Spektren wurden an einem Biflex III (Fa. BRUKER) unter Verwendung einer Pyren-Matrix aufgenommen.

Die angegebenen Werte der Ionenmassen der detektierten Fragmente werden in m/z (Masse zu Ladung) angegeben. Es werden neben dem Molekülionen-Signal – sofern möglich – auch die sich aus der Isotopenverteilung des jeweiligen Fragments erhaltenen Muster angegeben.

**Infrarotspektren** wurden auf einem IFS 88 (Fa. BRUKER) in Form von KBr-Presslingen, oder auf einem 510 M (Fa. NICOLET) Spektrometer in Form von Nujol-Verreibungen zwischen KBr- oder NaCl-Einkristallplatten gemessen. Die Lage der Absorptionsbanden wird in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben und deren Intensität durch folgende Abkürzungen beschrieben:

vw = very weak, w = weak, m = medium, s = strong, vs = very strong.

Der Zusatz b bezeichnet besonders breite intensive Banden.

**Magnetische Messungen** wurden zwischen 2 und 350 K mit einem Quantum Design MPMS2 SQUID Magnetometer von Herrn C. PIETZONKA durchgeführt. Die experimentellen Daten wurden um den Beitrag des Diamagnetismus, der aus den PASCAL-Konstanten abgeschätzt wurde, korrigiert. Die graphische Auswertung der Messergebnisse erfolgte durch Herrn C. PIETZONKA.

**Kristallstrukturanalytik** erfolgte durch Frau GEISELER, Herrn RIEDEL, Herrn MARSCH oder Herrn Dr. HARMS in der zentralen Abteilung für Kristallstrukturanalyse der Philipps-Universität Marburg (FB Chemie). Dies erfolgte an Flächendetektorsystemen IPDS-II und IPDS-III der Fa. STOE. Die Datenintegration führte meist die Serviceabteilung durch. Gelöst und verfeinert wurden die Strukturen von Dr. HARMS. Hierfür wurden die Softwareprodukte WinGX, Sir-92[359], Sir-97[360], Sir-2002[361], Sir-2004[361], SHELXL-97[362] sowie Platon[363] eingesetzt. Die genauen Angaben und Ergebnisse sind im kristallographischen Anhang zu finden.



## 8.1 Eduktsynthesen

### *Darstellung von Mangan(II)ditetrafluoroborat Hexahydrat*<sup>[209]</sup>

Es werden ca. 138 g (ca. 0.5 mol, 2.0 eq) 32%ige Tetrafluorborsäure vorgelegt und unter starkem Rühren portionsweise mit soviel festem  $\text{MnCO}_3$  (ca. 0.25 mol, 1.0 eq) versetzt, bis das Gemisch annähernd neutral ist (Prüfung des pH-Wertes mit pH-Papier). Nach beendeter Zugabe wird die trübe, pinkfarbene Suspension kurz zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und in einer möglichst großen Kristallisierschale für 5-7 d im Trockenschrank bei 70 °C auf ca. ein Viertel eingedampft. Sobald der Inhalt der Kristallisierschale eine breiartige Konsistenz aus weitestgehend teilkristallinem Feststoff erreicht hat, wird dieser nach Abkühlen auf einen Glasfilter überführt und im Membranpumpenvakuum abgesaugt. Der noch immer leicht feuchte Feststoff wird 7-10 d im Exsikkator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet und anschließend im Exsikkator über festem KOH gelagert. Das Produkt wird nach Mörsern als nahezu farbloses, schwach rosa Pulver erhalten.

Ausbeute: 60 g, 65 %.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3384 s, 1623 s, 1447 w, 1304 w, 1032 vs, 771 w, 534 m, 522 m.

### *Darstellung von N,N-Dimethylaminoethanol*<sup>[169]</sup>

Es werden 30.54 g (0.5 mol, 1.0 eq) 2-Aminoethanol mit 64.44 g (1.4 mol, 2.8 eq) Ameisensäure versetzt. Unter Rühren werden langsam 102.91 g (1.2 mol, 2.4 eq) einer 35%igen Formaldehydlösung zugetropft und das Gemisch anschließend fünf Stunden am Rückfluss erhitzt. Die tiefbraune Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und danach mit festem Natriumhydroxid gesättigt, wobei sich zwei Phasen bilden. Diese werden voneinander getrennt und die organische Phase wird erneut mit Natriumhydroxid abgesättigt, erneut separiert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Destillation wird das Produkt (Sdp.: 132 °C) als gelbliche, viskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 37.9 g, 86 %.

### *Darstellung von 1-Methylbenzimidazol 3*

#### *a) Umsetzung von Benzimidazol 2 mit DMC und 18-Krone-6<sup>[149]</sup>*

Zu 1.18 g (10.0 mmol, 1.0 eq) Benzimidazol **2** werden 2.07 g (15.0 mmol, 1.5 eq) trockenes Kaliumcarbonat, 3.15 g (35.0 mmol, 3.5 eq) Dimethylcarbonat und 24.0 mg (0.1 mmol, kat.) 18-Krone-6 gegeben. Das Gemisch wird acht Stunden bei 100 °C gerührt, nach Abkühlen auf 50 ml Wasser gegossen und das Produkt mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt.

Ausbeute:  $\leq 5\%$ .

#### *b) Umsetzung von Benzimidazol 2 mit DMC und DBU<sup>[148]</sup>*

Zu 590.7 mg (5.0 mmol, 1.0 eq) Benzimidazol **2** werden 761 mg (5.0 mmol, 1.0 eq) frisch destilliertes 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en und 10 ml (Überschuss) Dimethylcarbonat gegeben. Das Gemisch wird vier Stunden bei 100 °C gerührt, nach Abkühlen auf 50 ml Wasser gegossen und das Produkt mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt.

Ausbeute:  $\leq 5\%$ .

#### *c) Umsetzung von Benzimidazol 2 mit MeI<sup>[150a]</sup>*

Zu einer Suspension von 1.18 g (10.0 mmol, 1.0 eq) Benzimidazol **2** in 40 ml Aceton werden 2.81 g (50.0 mmol, 5.0 eq) trockenes Kaliumhydroxid-Pulver gegeben. Anschließend werden 1.56 g (11.0 mmol, 1.1 eq) Methyljodid zugefügt und das Gemisch nach ca. 10 min in einen Scheidetrichter überführt und vier Mal mit je 50 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 ml Wasser und 50 ml Brine gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in einem Chloroform-Ethanol-Gemisch (9:1) aufgenommen und über Kieselgel 60 filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt und im Feinvakuum von Lösungsmittel befreit.

Ausbeute:  $\leq 5\%$ .

*d) Umsetzung von Benzimidazol 2 mit MeI<sup>[150b]</sup>*

Zu 1.18 g (10.0 mmol, 1.0 eq) Benzimidazol **2** werden 3 ml ( $\approx 1.89$  g, 47.3 mmol, 4.7 eq) einer 50%igen Lösung von Natriumhydroxid in Wasser gegeben. Anschließend werden 1.56 g (11.0 mmol, 1.1 eq) Methyljodid zugefügt und das Gemisch mechanisch gerührt. Nach wenigen Minuten wird das hochviskose Gemisch für 15 min auf 40 °C erwärmt und nach Abkühlen fünf Mal mit je 10 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 ml Wasser und 10 ml Brine gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende, viskose Rückstand wird in siedendem Heptan gelöst, von verbleibenden Resten abdekantiert. Nach Abkühlen auf -20 °C werden sehr geringe Mengen Produkt in Form eines nahezu farblosen Feststoffes erhalten. Die Mutterlauge wird am Rotationsverdampfer weitgehend eingeeengt und im Feinvakuum von Lösungsmittel befreit, wodurch jedoch kein weiteres Produkt erhalten wird.

Ausbeute:  $\leq 5\%$ .

*e) Umsetzung von Benzimidazol 2 mit MeI in THF*

Es werden 11.81 g (100.0 mmol, 1.0 eq) Benzimidazol **2** in 600 ml THF gelöst, auf 0 °C herabgeköhlt und mit 11.78 g (105.0 mmol, 1.05 eq) KOtBu versetzt, welches sich sofort zu lösen beginnt. Zeitgleich ist die Bildung eines voluminösen farblosen Niederschlags zu beobachten. Die resultierende farblose bis leicht gelbliche Suspension wird für 30–60 min gerührt, und im Anschluss werden 14.90 g (105.0 mmol, 1.05 eq) Methyljodid zugegeben. Das Gemisch wird für mindestens 3 h (besser über Nacht) bei RT gerührt, entstandener Feststoff (KI) über einen Glasfilter abgetrennt und zwei Mal mit je 50 ml THF gewaschen. Das rosafarbene Filtrat wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt.

Der resultierende Rückstand wird mit 250 ml Toluol und ca. 50 g Kieselgel 60 versetzt, zum Sieden erhitzt und nach Absitzen der Feststoffe die klare gelbliche Lösung von verbleibenden Resten abdekantiert. Bereits beim Abköhlen auf RT fällt ein Teil des Produktes in Form farbloser Kristalle an. Durch Abköhlen auf -20 °C kann das Produkt nahezu quantitativ abgeschieden werden. Der so erhaltene nahezu farblose Feststoff wird in ca. 200 ml siedendem Heptan gelöst und von sich anfangs absetzenden, orangenen, viskosem Bodensatz abdekantiert.

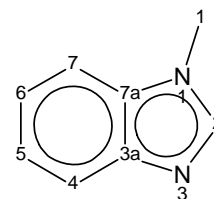
## Experimenteller Teil

Das Produkt kristallisiert im Folgenden beim sukzessiven Abkühlen auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  nahezu quantitativ aus.

Ausbeute: 12.1 g, 91 %.

$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.81$  (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.25-7.39 (m, 3H,  $\text{C5H}$ ,  $\text{C6H}$ ,  $\text{C7H}$ ), 7.79 (m, 1H,  $\text{C4H}$ ), 7.96 (s, 1H,  $\text{C2H}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.1$  ( $\text{NCH}_3$ ), 109.5 ( $\text{C7}$ ), 120.1 ( $\text{C4}$ ), 122.3 ( $\text{C5}$ ), 123.1 ( $\text{C6}$ ), 134.5 ( $\text{C7a}$ ), 143.2 ( $\text{C3a}$ ), 143.5 ( $\text{C2}$ ) ppm.



### Darstellung von 1,4,5-Trimethylimidazol **4**

#### a) Umsetzung von 4,5-Dimethylimidazoliumhydrochlorid **5** • **HCl** mit $\text{DMC}^{[149]}$

Zu 1.96 g (40.0 mmol, 4.5 eq) trockenem Kaliumcarbonat werden 2.77 g (8.8 mmol, 1.0 eq) 4,5-Dimethylimidazoliumhydrochlorid **5** • **HCl**, 3.00 g (33.0 mmol, 3.8 eq) Dimethylcarbonat und 24.0 mg (0.1 mmol, kat.) 18-Krone-6 gegeben. Das Gemisch wird acht Stunden bei  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, nach Abkühlen auf RT auf 50 ml Wasser gegossen und das Produkt mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt.

Ausbeute: <5 %.

$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 2.01$  (s, 3H,  $\text{C5CH}_3$ ), 2.03 (s, 3H,  $\text{C4CH}_3$ ), 3.37 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.17 (s, 1H,  $\text{C2H}$ ) ppm.

#### b) Umsetzung von 4,5-Dimethylimidazoliumhydrochlorid **5** • **HCl** mit MeI in THF

In 20 ml THF werden 1.01 g (7.6 mmol, 1.0 eq) 4,5-Dimethylimidazoliumhydrochlorid **5** • **HCl** aufgenommen und bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 1.71 g (15.2 mmol, 2.0 eq)  $\text{KO}^t\text{Bu}$  versetzt. Nach zwei Stunden Rühren bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden 1.07 g (7.54 mmol, <1.0 eq) Methyljodid zugegeben und es wird weitere zwei Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der



Rückstand in 20 ml 10%ige Natronlauge gegeben und das Produkt mit drei Mal je 10 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und im Feinvakuum zur Trockne eingengt. Das Produkt bleibt als gelber Feststoff zurück.

Ausbeute: 77 mg, <10 %.

*c) Umsetzung von 4,5-Dimethylimidazol **5** mit MeI in THF*

2.06 g (15.5 mmol, 1.0 eq) 4,5-Dimethylimidazol **5** werden in 40 ml THF aufgenommen und bei 0 °C mit 3.37 g (30.0 mmol, <2.0 eq) festem KOtBu versetzt. Nach zwei Stunden Rühren bei 0 °C werden 2.20 g (15.5 mmol, 1.0 eq) Methyljodid zugegeben und weitere zwei Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 40 ml 10%ige Natronlauge gegeben und das Produkt mit drei Mal je 20 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und im Feinvakuum zur Trockene eingengt. Das Produkt bleibt als gelber Feststoff zurück.

Ausbeute: 210 mg, 12 %.

*d) Umsetzung von 4,5-Dimethylimidazoliumhydrochlorid **5** • HCl mit MeI<sup>[150b]</sup>*

Es werden 1.23 g (9.3 mmol, 1.0 eq) 4,5-Dimethylimidazoliumhydrochlorid **5** • HCl mit 10 ml 50%iger Natronlauge und mit 1.44 g (10.0 mmol, >1.0 eq) Methyljodid versetzt. Das Gemisch wird weitere 10 min bei Raumtemperatur gerührt und eine Stunde auf 60 °C erhitzt.

Nach Abkühlen auf RT wird die entstandene Suspension drei Mal mit je 20 ml Chloroform extrahiert.

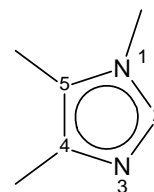
Die organischen Phasen werden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und im Feinvakuum zur Trockne eingengt. Der verbleibende Rückstand wird mit 150 ml heißem Hexan versetzt und heiß filtriert. Bei –80 °C kristallisiert das Produkt in Form gelber Nadeln aus.

Ausbeute: 220 mg, 22 %.

e) Umsetzung von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazin **7** mit 2,3-Butadion<sup>[vgl. 155]</sup>

Zunächst werden 27.13 g (210.0 mmol, 1.0 eq) 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazin **7** in 100 ml MeOH gelöst, auf 0 °C gekühlt und im Anschluss unter Rühren mit 30.27 g (315.0 mmol, 1.5 eq) festem Ammoniumcarbonat versetzt. Zu dieser Suspension wird eine Lösung von 54.24 g (630.0 mmol, 3.0 eq) 2,3-Butadion in 100 ml MeOH getropft (1 h), nach erfolgter Zugabe das Kühlbad entfernt und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Feinvakuum weitgehend von Lösungsmittel befreit, und das Rohprodukt bei vermindertem Druck abdestilliert (5-10 mbar / 100-110 °C). Zur weiteren Aufreinigung wird das Rohprodukt mit 100 ml DCM versetzt, einmal mit wenig gesättigter Ammoniumcarbonat-Lösung und einmal mit Brine gewaschen. Die wässrigen Waschlösungen werden dabei jeweils wieder mit 50 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer von Lösungsmittel befreit. Der verbleibende hellgelbe, ölige Rückstand kann mit heißem Hexan extrahiert werden. Nach Einengen kristallisiert das Produkt bei –80 °C in Form gelblicher Nadeln aus.

Ausbeute: 43.7 g, 63 %.



<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.11 (s, 3H, C4CH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 3H, C5CH<sub>3</sub>), 3.49 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 7.28 (s, 1H, C2H) ppm.

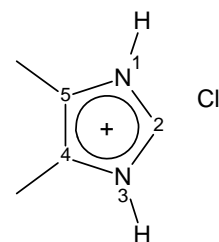
<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.3 (C5CH<sub>3</sub>), 11.9 (C4CH<sub>3</sub>), 30.4 (NCH<sub>3</sub>), 121.6 (C5), 132.8 (C4), 134.3 (C2) ppm.

Darstellung von 4,5-Dimethylimidazol-hydrochlorid **5** • HCl<sup>[151, 152]</sup>

Es werden 13.34 g (155.0 mmol, 1.0 eq) 2,3-Butadion unter Rühren zu 100 ml konzentrierter Salzsäure gegeben. Im Anschluss werden 15.82 g (155.0 mol, 1.0 eq) Methylendiformamid in kleinen Portionen über zehn Minuten verteilt dazugegeben und das Reaktionsgemisch weitere zwei Stunden bei RT gerührt. Die Lösung wird unter Erhitzen (70–80 °C) im Feinvakuum zur Trockene eingedampft, der verbleibende Rückstand mehrfach in Aceton suspendiert und gewaschen (Ultraschallbad). Das Produkt wird nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 17.67 g, 86 %.

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.18 (s, 6H, C4CH<sub>3</sub>, C5CH<sub>3</sub>) 8.95 (s, 1H, C2H) 14.55 (s, 2H, NH) ppm.

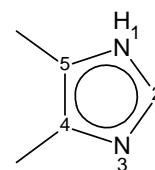


### Isolierung von 4,5-Dimethylimidazol **5**

Es werden 5.00 g (37.7 mmol) 4,5-Dimethylimidazoliumhydrochlorid **5 • HCl** mit 75 ml 10%iger Natronlauge versetzt und anschließende 50 ml Chloroform zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase weitere drei Mal mit je 20 ml Chloroform gewaschen. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Nach abschließender Gefriertrocknung wird das Produkt als hellrotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 3.26 g, 85 %.

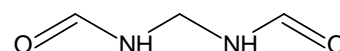
$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  = 2.02 (s, 3H, C5CH<sub>3</sub>), 2.03 (s, 3H, C4CH<sub>3</sub>), 7.31 (s, 1H, C2H) 11.6 (s, 1H, NH) ppm.



### Darstellung von Methylendiformamid **6**<sup>[153]</sup>

Ein Gemisch aus 54.05 g (1.2 mol, 24.0 eq) Formamid und 7.01 g (50.0 mmol, 1.0 eq) Urotropin (Hexamethylentetramin) wird in einen Rundkolben gegeben und unter Rühren fünf Stunden auf 140 °C erhitzt. Die gelbe Lösung wird mit einem Eisbad abgekühlt. Dabei fällt das Produkt in Form eines farblosen Feststoffes aus. Das Produkt wird abfiltriert, mit 10 ml Formamid gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 61.2 g, 50 %.



$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  = 4.33 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, NCH<sub>2</sub>N), 8.00 (m, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, HCO), 8.62 (bs, 2H, NH) ppm.

## Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 45.0$  ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 161.7 ( $\text{HCO}$ ) ppm.

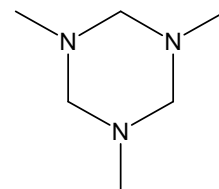
### Darstellung von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazin **7**<sup>[156]</sup>

Es werden 351.0 g (4.3 mol, 1.0 eq) 37%ige wässrige Formaldehyd-Lösung auf 0 °C gekühlt und im Anschluss unter Rühren mit 336.0 g (4.3 mol, 1.0 eq) 40%iger wässriger Methylamin-Lösung versetzt. Das Gemisch wird für 30 min gerührt und dann langsam mit soviel festem Natriumhydroxid versetzt (~170 g) bis sich zwei Phasen bilden. Die organische Phase (1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazin) wird abgetrennt und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 168.0 g, 90 %.

$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 2.16$  (3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.08 (bs, 2H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 39.8$  ( $\text{NCH}_3$ ), 76.8 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ) ppm.

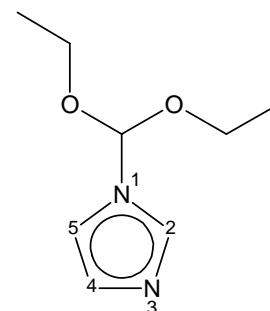


### Darstellung von 1-Diethoxymethylimidazol **8**<sup>[66b]</sup>

Es wird ein Gemisch aus 12.80 g (188.0 mmol, 1.0 eq) Imidazol **1**, 118.56 g (800.0 mmol, Überschuss) Triethylorthoformiat und 1.30 g (7.5 mmol,  $\frac{1}{25}$  eq) *p*-Toluolsulfonsäure auf 130 °C erhitzt, wobei entstehendes Ethanol abdestilliert. Überschüssiges Triethylorthoformiat wird im Feinvakuum entfernt, ca. 1-2 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zum Rückstand hinzugefügt und dieser im Anschluss bei 1-2 mbar und 90–100 °C durch Kugelrohrdestillation aufgereinigt. Das Produkt wird als farbloses Öl in guter Ausbeute erhalten.

Ausbeute: 70–80 %.

$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.02$  (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.37 (dq, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 5.88 (s, 1H,  $\text{NCH}(\text{OEt})_2$ ), 6.87 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 10.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, C4H, C5H), 7.57 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, C2H) ppm.

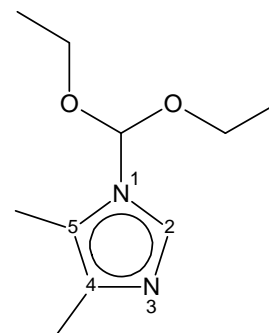


*Darstellung von 1-Diethoxymethyl-4,5-dimethylimidazol 9*<sup>[66b]</sup>

Ein Gemisch aus 4.04 g (42.0 mmol, 1.0 eq) 4,5-Dimethylimidazol **5**, 37.05 g, (250.0 mmol, Überschuss) Triethylorthoformiat und 0.29 g (1.7 mmol,  $\frac{1}{25}$  eq) *p*-Toluolsulfonsäure wird auf 130 °C erhitzt, wobei entstehendes Ethanol abdestilliert. Überschüssiges Triethylorthoformiat wird im Feinvakuum entfernt, ca. 400.0 mg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zum Rückstand hinzugefügt und dieser im Anschluss fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 3.3 g, 47 %.

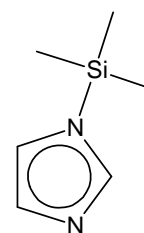
<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.22 (t, 6H OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 3H, C5CH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 3H, C4CH<sub>3</sub>), 3.57 (q, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 5.90 (s, 1H, NCH(OEt)<sub>2</sub>), 7.57 (s, 1H, C2H) ppm.

*Darstellung von 1-Trimethylsilylimidazol 10*<sup>[158]</sup>

Es werden 13.62 g (200.0 mmol, 1.0 eq) Imidazol **1** mit 24.21 g (150.0 mmol, 0.75 eq) HMDS versetzt. Dieses Gemisch wird für 10–12 h unter Rückfluss erhitzt und über Nacht rühren und abkühlen gelassen, wobei die anfangs klare Lösung eine gelbe Farbe annimmt. Von der abgekühlten Lösung wird zuerst bei 50–60 °C (~60 mbar) überschüssiges HMDS abdestilliert. Danach wird das verbleibende Öl durch Kugelrohrdestillation aufgereinigt. Das Produkt destilliert bei ~100 °C und 14 mbar als farblose, klare, viskose Flüssigkeit ab.

Ausbeute: 23.4 g, 81 %.

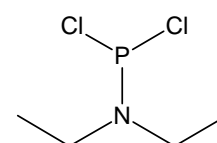
<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.34 (s, 9H, SiCH<sub>3</sub>), 6.96 (bs, 2H, C4H, C5H), 7.48 (s, 1H, C2H) ppm.



### *Darstellung von Diethylaminodichlorphosphin<sup>[210]</sup>*

Eine Lösung von 34.33 g (250.0 mmol, 1.0 eq) Phosphortrichlorid in 500 ml Diethylether wird auf 0 °C vorgekühlt und dazu langsam (2 h) eine Lösung von 36.57 g (500.0 mmol, 2.0 eq) Diethylamin in 50 ml Diethylether getropft. Relativ zügig erfolgt die Entstehung eines nahezu farblosen Feststoffes. Die entstehende Suspension wird über Nacht gerührt, wobei diese langsam auf RT erwärmt. Der Feststoff wird über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Filtrat im Feinvakuum von Lösungsmittel befreit. Der verbleibende gelbliche, ölige Rückstand wird im Anschluss bei 7 mbar und 50 °C durch Kugelrohrdestillation aufgereinigt. Das Produkt wird als leicht viskose, farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 24.3 g, 56 %.



<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.90 (t, 6H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz CH<sub>3</sub>), 3.03 (dq, 4H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, CH<sub>2</sub>) ppm.

### *Darstellung von Pyridiniumhydrochlorid **23***

Zu 150 ml einer Lösung von Chlorwasserstoff in Diethylether (Et<sub>2</sub>O • 4.4 HCl, 630.0 mmol, 1.0 eq) werden bei 0 °C langsam 49.83 g (630.0 mmol, 1.0 eq) Pyridin zugetropft, wobei sofort die Bildung eines farblosen Feststoffes erfolgt. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch auf RT erwärmt, der Feststoff abgetrennt und erneut in Diethylether suspendiert. Die Suspension wird 1 h intensiv gerührt, der Feststoff abgetrennt, zwei Mal mit 100 ml Diethylether und zwei Mal mit 100 ml Pentan gewaschen und im Feinvakuum von Lösungsmittelresten befreit. Das Produkt fällt als farbloser, feinkristalliner Feststoff an.

Ausbeute: 61.4 g, 86 %.

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.01 (dd, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.48 (t, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.89 (d, 2H, H<sub>ar</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 127.3 (C<sub>ar</sub>), 141.2 (C<sub>ar</sub>), 145.7 (C<sub>ar</sub>) ppm.

*Darstellung von 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin 25*<sup>[188]</sup>

Es werden 47.38 g (200.0 mmol, 1.0 eq) 2,6-Dibrompyridin in mindestens 800 ml trockenem THF gelöst und auf  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dazu werden 80 ml (200.0 mmol, 1.0 eq) einer 2.5 M *n*BuLi-Lösung gegeben und eine Stunde gerührt, das umgebende Kühlbad entfernt und weitere 60 min gerührt. Dabei erwärmt sich das Gemisch auf ca.  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  und nimmt eine dunkelbraun-grünliche Farbe an. Es wird erneut auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt und 14.12 g (105.0 mmol,  $>0.5$  eq) festes Kupfer(II)chlorid zugegeben. Das Gemisch wird weitere 6 h ohne Erneuerung der Kühlung gerührt, wodurch dieses sich langsam auf ca.  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Anschließend werden alle Verschlüsse des Reaktionsgefäßes geöffnet und die Mischung über Nacht gerührt. Durch eindringenden Luftsauerstoff erfolgt dadurch die vollständige Oxidation verbleibender Cu-Organyle, und durch einkondensierendes Wasser die Hydrolyse langsam und kontrolliert.

!!! VORSICHT !!!

Von der Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel und Beschleunigung des Kupplungsschrittes, durch Einleiten von Luft oder sogar Sauerstoff,<sup>[188]</sup> ist dabei im höchsten Maße abzuraten!

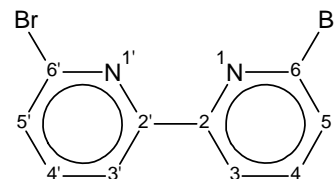
Die Bildungsgeschwindigkeit von Etherperoxiden scheint auch bei den vorliegenden niedrigen Temperaturen hoch genug zu sein, um auch in relativ kurzer Zeit ausreichend große Mengen Peroxide zu bilden. Dies ergibt insbesondere in Kombination mit redoxaktiven Metallorganyle in leichtflüchtigen Lösungsmitteln eine hochbrisante Mischung! Die folgende HCl-saure, wässrige Aufarbeitung hat bereits einmal zur explosiven Zersetzung des Reaktionsgemisches geführt!

Zur Vervollständigung der Hydrolyse wird das Gemisch am nächsten Morgen mit 50 ml halbkonzentrierter Salzsäure versetzt, 30 min gerührt, mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung der pH-Wert auf einen Wert zwischen 5-6 abgepuffert und am Rotationsverdampfer das THF weitgehend entfernt. Im Anschluss wird fünf Mal mit je 100 ml Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Brine gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das bräunliche Rohprodukt wird nach Trocknung im Feinvakuum sublimiert ( $\sim 10^{-4}$  mbar,  $140\text{--}170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und der erhaltene nahezu farblose Feststoff nochmals aus einem 1:1-Gemisch aus Toluol und Benzol umkristallisiert, wodurch das Produkt in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle erhalten wird.

## Experimenteller Teil

Ausbeute: 25.4 g, 80 %.

T<sub>m</sub>: 217–218 °C.



<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.50 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, C3<sub>H</sub>, C3'<sub>H</sub>), 7.67 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, C4<sub>H</sub>, C4'<sub>H</sub>), 8.37 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, C5<sub>H</sub>, C5'<sub>H</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 120.3 (C5, C5'), 128.7 (C3, C3'), 139.4 (C4, C4'), 141.8 (C2, C2'), 155.8 (C6, C6') ppm.

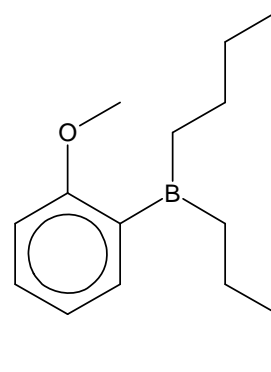
HRMS-ESI (MeOH): m/z =

	ber.	gef.
[C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> Na <sup>+</sup>	334.8795	334.8790
[C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> <sup>81</sup> BrBrN <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> Na <sup>+</sup>	336.8775	336.8769
[C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> <sup>81</sup> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> Na <sup>+</sup>	338.8755	338.8749

### Darstellung von Dibutyl(2-methoxyphenyl)borat **27**<sup>[190]</sup>

Es werden 14.94 g (131.0 mmol, 1.0 eq) *o*-Lithioanisol in 150 ml trockenem Diethylether gelöst und auf –78 °C gekühlt und zu der Lösung langsam 26,23 g (144.0 mmol, 1.1 eq) Tributylborat getropft. Die Lösung wird ohne Erneuerung der Kühlung über Nacht gerührt und so auf RT erwärmt. Dabei bildet sich eine hochviskoses, farbloses Gel, welche in ein Gemisch von 100 ml Diethylether und 200 ml Essigsäureethylester eingetragen wird. Die entstehende Lösung wird mit Brine gewaschen, mit zwei Mal mit je 50 ml Essigsäureethylester rückextrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wird ein schwach gelbes Öl erhalten, welches säulenchromatographisch (Kieselgel 60 / Eluent: Toluol) aufgereinigt wird. Das Produkt wird als farbloses Öl erhalten. Die Durchführung in der doppelten Menge Lösungsmittel, zur Verringerung der Viskosität führt zu keiner Verbesserung der Ausbeute.

Ausbeute: 5.5 g, 16 %.





$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.16 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.59-1.71 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.80-1.90 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.09 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.25 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 7.20 (dt, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.03 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 18.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 32.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 54.5 ( $\text{OCH}_3$ ), 61.3 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 109.0 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 109.2 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 120.2 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.3 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 163.5 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ) ppm.

### *Versuch zur Darstellung von Terpyridin<sup>[194]</sup>*

In 500 ml eines Gemisches von Ethanol und Methanol (85:15) werden 3.03 g (25.0 mmol, 1.0 eq) 2-Acetylpyridin, 1.49 g (12.5 mmol, 0.5 eq) *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal, 1.63 g (25.0 mmol, 1.0 eq) Kaliumhydroxid und 3.85 g (50.0 mmol, 2.0 eq) Ammoniumacetat gelöst und 2 d unter Rückfluss erhitzt. Dabei verfärbt sich das Reaktionsgemisch von Hellbraun nach Rötlich-schwarz.

Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der zurückbleibende uneinheitliche, Feststoff in Chloroform aufgenommen und bei  $-30^\circ\text{C}$  teilweise ausgefällt. NMR-spektroskopische Untersuchungen des so erhaltenen Feststoffes zeigen kein Terpyridin. Die Mutterlauge wird am Rotationsverdampfer von Lösungsmittel befreit, wobei ein schwarzes, sehr viskoses Öl verbleibt, in dem gemäß der aufgenommenen NMR-Spektren anteilig wenig Terpyridin enthalten ist. Eine Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel 60 / Eluent: Diethylether:Toluol 8:1) führt zu keiner definierten Trennung und jede der einzelnen Fraktionen beinhaltet sehr wenig Terpyridin. Weitere Versuche der Reinigung wurden wegen der geringen Produktmenge nicht unternommen.

## 8.2 Ligandsynthesen

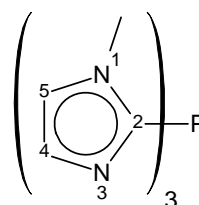
### 8.2.1 Heteroarylphosphine

#### *Darstellung von Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin **11***<sup>[66b,164]</sup>

Zunächst werden in einem 250 ml Stickstoffkolben 4.19 g (51.0 mmol, 3.0 eq) 1-Methylimidazol **1** in 150 ml THF gelöst und in einem weiteren 500 ml Stickstoffkolben 4.60 g (17.0 mmol, 1.0 eq) PBr<sub>3</sub> in 100 ml THF gelöst. Die Imidazol-Lösung wird auf –78 °C abgekühlt und es werden 32 ml *n*BuLi-Lösung (1.6 M, 51.2 mmol, >3.0 eq) zügig zugegeben. Das Gemisch wird für 30 min bei –78 °C gerührt, das umgebende Kühlbad entfernt und weitere 30 min gerührt, wobei das Reaktionsgemisch eine Temperatur von ca. –50 °C und eine gelb-orange Farbe annimmt. Das Kühlbad wird unterdessen verwendet um die PBr<sub>3</sub>-Lösung, parallel zur Aufwärmphase der 2-Lithioimidazol-Lösung, auf –78 °C abzukühlen. Anschließend wird die 2-Lithioimidazol-Lösung über eine Umdrucknadel langsam (ca. 30 min) der vorgekühlten PBr<sub>3</sub>-Lösung zugeführt, wobei sofort die Bildung großer Mengen eines farblosen Feststoffes erfolgt, was bei der Auswahl eines ausreichend dimensionierten Rührwerks Beachtung finden sollte. Die dabei entstehende Suspension wird im Kühlbad belassen und unter Rühren über Nacht langsam auf RT erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck auf ca. die Hälfte eingeeengt und der Feststoff über einen Glasfilter abgetrennt, zwei Mal mit wenig kaltem THF gewaschen und weitere zwei Mal mit einem Aceton-Ethanol-Gemisch (40:1) im Ultraschall behandelt. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste und Gefriertrocknung im Feinvakuum wird das Produkt als feines, farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 2.3–3.6 g, 49–77 %.

T<sub>zers.</sub>: >250 °C.



<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 3.50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.03 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.41 (s, 1H, H<sub>ar</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 33.8 (C<sub>H3</sub>), 125.7 (C<sub>4</sub>), 129.7 (C<sub>5</sub>), 140.0 (C<sub>2</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = –61.4 ppm.

$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.68 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.13 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.19 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -66.1 ppm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_6\text{P}$  (274.262):

ber.:	C 52.55	H 5.51	N 30.64
gef.:	C 51.96	H 5.50	N 29.04

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3105 w, 2947 vw, 1716 vw, 1649 vw, 1616 vw, 1505 m, 1449 s, 1408 m, 1347 w, 1282 s, 1118 w, 916 m, 866 m, 787 m, 771 m, 748 s, 702, m 681 m, 522 s, 496 m, 475 m.

HRMS-ESI (MeOH):  $m/z$  =

	ber.	gef.
$[\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{P}]^+$	275.1174	275.1169
$[\text{C}_{11}^{13}\text{CH}_{16}\text{N}_6\text{P}]^+$	276.1208	276.1202
$[\text{C}_{10}^{13}\text{C}_2\text{H}_{16}\text{N}_6\text{P}]^+$	277.1241	277.1236

### *Darstellung von Tris(1-methylbenzimidazol-2-yl)phosphin tbimp **12***<sup>[164]</sup>

a)

Zu einer Suspension von 3.98 g (30.0 mmol, 1.0 eq) 1-Methylbenzimidazol **3** und 10.12 g (100.0 mmol, 3.33 eq) Triethylamin in 70 ml Pyridin wird bei 0 °C eine Lösung von 3.24 g (10.0 mmol, 0.33 eq)  $\text{PBr}_3$  in 30 ml Pyridin getropft und 4 d gerührt. Anschließend wird die entstehende Suspension ca. 10 Stunden am Rückfluss gehalten. Das Lösungsmittel wird im Feinvakuum weitgehend entfernt, wobei ein gelber, feiner Niederschlag verbleibt. Dieser wird in 200 ml Dichlormethan aufgenommen, mit je 50 ml einer ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Brine gewaschen. Die organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Feinvakuum von Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mehrmals mit einem Aceton-Ethanol-Gemisch (20:1) im Ultraschall behandelt, jedoch wird keine ausreichende Reinheit des Produktes erreicht.

Ausbeute: 1.06 g, 24 % (stark verunreinigt).

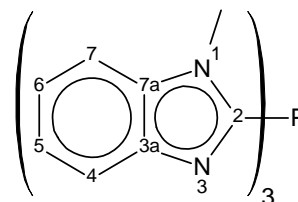
## Experimenteller Teil

b)

Es werden 6.61 g (50.0 mmol, 3.0 eq) 1-Methylbenzimidazol **3** in 250 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Nach Erreichen dieser Temperatur werden 31 ml *n*BuLi-Lösung (1.6 M, 50.0 mmol, 3.0 eq) zügig zugegeben. Das Gemisch wird für 30 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, das umgebende Kühlbad entfernt weitere 30 min gerührt, wobei das Gemisch eine Temperatur von ca.  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  und eine hellorange Farbe annimmt. Das Kühlbad wird unterdessen verwendet, um eine  $\text{PBr}_3$ -Lösung von 4.51 g (16.6 mmol, 1.0 eq)  $\text{PBr}_3$  in 100 ml THF parallel zur Aufwärmphase der 2-Lithiobenzimidazol-Lösung vorzukühlen. Das Kühlbad wird erneut unter die 2-Lithiobenzimidazol-Lösung verbracht und diese langsam (ca. 30 min) zu der vorgekühlten  $\text{PBr}_3$ -Lösung getropft (ca. 1 h). An der Eintropfstelle ist nahezu sofort die Bildung eines farblosen Feststoffes zu beobachten. Die entstehenden großen Mengen Feststoff sollten bei der Auswahl eines ausreichend dimensionierten Rührwerks Beachtung finden. Die dabei entstehende Suspension wird im Kühlbad belassen und mit diesem unter Rühren über Nacht langsam auf RT erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck auf ca. 1/3 des Volumens eingeeengt und der Feststoff über einen Glasfilter abgetrennt, zwei Mal mit wenig kaltem THF gewaschen und weitere zwei Mal mit einem Aceton-Ethanol-Gemisch (20:1) im Ultraschall behandelt. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum und Gefriertrocknung wird das Produkt als feines, nahezu farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 1.28 g, 28 %.

$T_{\text{zers.}}: >300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_6\text{P}$  (274.262):

ber.:	C 67.91	H 4.99	N 19.80
gef.:	C 63.33	H 5.04	N 18.47

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 3.78$  (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.23-7.38 (dt, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$ ,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 7.66 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1\text{ Hz}$ ,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = -49.9$  ppm.

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.81$  (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.28-7.41 (m, 2H,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 7.66 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$ ,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32.1$  ( $\text{NCH}_3$ ), 109.9 ( $\underline{\text{C7}}$ ), 120.7 ( $\underline{\text{C4}}$ ), 122.6 ( $\underline{\text{C5}}$ ), 124.0 ( $\underline{\text{C6}}$ ), 137.7 ( $\underline{\text{C7'}}$ ), 144.3 ( $\underline{\text{C3'}}$ ), 147.2 ( $\underline{\text{C2}}$ ) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -52.5$  ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3419 vw, 3032 w, 2968 vw, 2928 w, 1914, vw, 1877 vw, 1758 vw, 1610 w, 1577 vw, 1485 w, 1459 s, 1441 s, 1412 s, 1373 m, 1324 s, 1278 m, 1234 m, 1151 m, 1096 w, 1074 vw, 1005 w, 922 vw, 814 s, 735 vs, 675 m, 609 vw, 563 w, 424 w, 424 m.

HRMS-ESI (MeOH):  $m/z =$

	ber.	gef.
$[\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{P}]^+$	425.1644	425.1638
$[\text{C}_{23}^{13}\text{CH}_{16}\text{N}_6\text{P}]^+$	426.1677	426.1672
$[\text{C}_{22}^{13}\text{C}_2\text{H}_{16}\text{N}_6\text{P}]^+$	427.1711	427.1705

### *Darstellung von Tris(imidazol-2-yl)phosphin htmp **13**<sup>[66b]</sup>*

a)

Es werden 5.26 g (37.5 mmol, 3.0 eq) 1-Trimethylsilylimidazol **10** in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und 15 ml  $n\text{BuLi}$  (2.5 M, 37.5 mmol, 3.0 eq) zu der Lösung gegeben. Diese färbt sich dabei leicht gelb, und es entsteht nahezu sofort ein farbloser Niederschlag. Die Lösung wird nun 30 min gerührt, während in einem zweiten Kolben 1.72 g (12.5 mmol, 1.0 eq)  $\text{PCl}_3$  in 100 ml THF gelöst und ebenfalls mit einem Kältebad auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt werden. Anschließend wird die  $\text{PCl}_3$ -Lösung langsam zu der Li-Imidazol-Lösung getropft, die Lösung für eine weitere Stunde bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt und das Kühlbad entfernt. Nach 4 h ist das Gemisch auf RT erwärmt, wird mit 100 ml einer gesättigten Ammoniumcarbonat-Lösung gequench und weitere 30 min gerührt. Anschließend werden die Phasen getrennt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft. Der verbleibende ölige Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert, wobei ein farbloser Feststoff anfällt der laut Analytik nicht dem gewünschten Produkt entspricht.

Ausbeute: 1.83 g, 22 % (Tris(imidazol-2-yl)phosphinoxid).

$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.18$  (s, 6H,  $\text{C4H}$ ,  $\text{C5H}$ ), 8.03 (bs, 3H,  $\text{NH}$ ) ppm.

## Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.9$  (C4), 56.8 (C5), 133.1 (C2) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = -49.5$  ppm.

b)

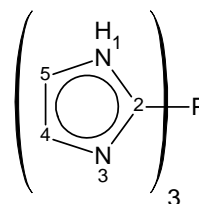
Es werden 44.94 g (264.0 mmol, 3.0 eq) 1-Diethoxymethylimidazol **8** in 500 ml Diethylether gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nun werden 105 ml  $n\text{BuLi}$ -Lösung (2.5 M, 265.0 mmol,  $>3.0$  eq) zügig zugegeben, und das Gemisch für 1.5 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt. Das umgebende Kühlbad wird entfernt und 30 min gerührt, wobei das Gemisch eine Temperatur von ca.  $-50^\circ\text{C}$  und eine orangegelbe Färbung annimmt. Zwischenzeitlich werden 11.61 g (84.5 mmol,  $<1.0$  eq)  $\text{PCl}_3$  in 200 ml Diethylether gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Das Kühlbad wird erneut unter der 2-Lithioimidazol-Lösung etabliert und diese langsam zur  $\text{PCl}_3$ -Lösung getropft (1 h). Die dabei entstehende Suspension wird im Kühlbad belassen und mit diesem unter Rühren über Nacht langsam auf RT erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird unter Eiskühlung mit 50 ml  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  (1M) gequencht, 20 min gerührt und mit wenig konz.  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  ammoniakalisch gemacht (pH = 8). Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase weitere fünf Mal mit je 50 ml DCM extrahiert. Die organischen Phasen werden abschließend mit 50 ml ammoniakalischem Brine gewaschen, über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet und unter verminderten Druck bis zur Trockene eingeeengt. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum wird ein beige-gelber, wachsartiger Feststoff erhalten. Dieser wird aus Methanol umkristallisiert und mehrmals mit einem Aceton-Ethanol-Gemisch (10:1) im Ultraschallbad gewaschen. Nach Gefriertrocknung im Feinvakuum wird das Produkt als farbloses, feines Pulver erhalten.

Ausbeute: 11.6, 59 %.

$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.21$  (s, 6H, C4H, C5H), 12.53 (bs, 3H, NH) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.5$  (C4), 56.0 (C5), 141.1 (d, C2,  $J_{\text{CP}} = 9.27$  Hz) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = -73.3$  ppm.



IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3105 m, 3004 s, 2891 s, 2822 s, 2751 s, 2638 s, 1860 w, 1522 m, 1398 m, 1329 m, 1234 m, 1101 s, 1054 m, 957 s, 911 m, 756 s, 700 m, 490 s, 310 m, 237 w, 218 w.

HRMS-ESI (MeOH): m/z =

	ber.	gef.
$[\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_6\text{P}]^+$	233.0705	233.0699
$[\text{C}_8^{13}\text{CH}_{10}\text{N}_6\text{P}]^+$	234.0738	234.0733
$[\text{C}_7^{13}\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_6\text{P}]^+$	235.0772	235.0766

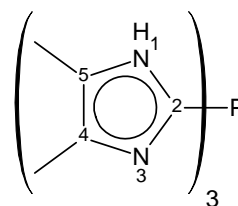
*Darstellung von Tris(4,5-dimethylimidazol-2-yl)phosphin 14*<sup>[66b]</sup>

In 80 ml Diethylether werden 3.3 g (20.0 mmol, 3.0 eq) 1-Diethoxymethyl-4,5-dimethylimidazol **9** gelöst und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit 8 ml (2.5 M, 20.0 mmol, 3.0 eq) *n*BuLi-Lösung versetzt und 15 min gerührt. Diese Lösung wird mit 900 mg (6.6 mmol, <1.0 eq)  $\text{PCl}_3$  versetzt und über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wird mit 30 ml konz.  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  gequenchet und für 15 min gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase zwei Mal mit je 30 ml DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer weitgehend entfernt und der Rückstand 3 h mit 50 ml eines Aceton-Wasser-Gemisches (10:1) unter Rückfluss erhitzt, um die Orthoester-Schutzgruppe komplett abzuspalten. Durch Abkühlen auf  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  wird das Produkt als farbloser Feststoff abgeschieden, aus einem Aceton-Methanol-Gemisch (1:1) umkristallisiert und nach Gefriertrocknung im Feinvakuum als nahezu farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 480 mg, 14 %.

$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.93$  (s, 18H,  $\text{C4CH}_3$ ,  $\text{C5CH}_3$ ),  
11.4 (bs, 3H,  $\text{NH}$ ) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -74.0$

*Darstellung von Tris(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)phosphin ttmimp 15*<sup>[vgl.67,74b]</sup>

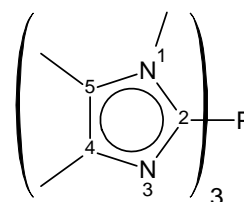
Zunächst werden 2.19 g (26.5 mmol, 1.0 eq) 1,4,5-Trimethylimidazol **4** in 150 ml THF gelöst und in einem weiteren 500 ml Stickstoffkolben 2.39 g (8.8 mmol, 0.3 eq)  $\text{PBr}_3$  in 100 ml THF gelöst.

## Experimenteller Teil

Die Trimethylimidazol-Lösung wird auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und nach Erreichen dieser Temperatur werden 16.8 ml *n*BuLi-Lösung (1.6 M, 27.0 mmol,  $>1.0$  eq) zügig zugegeben. Das Gemisch wird für 30 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, das umgebende Kühlbad entfernt und weitere 30 min gerührt, wobei das Gemisch eine Temperatur von ca.  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  und eine gelb-orange Farbe annimmt. Das Kühlbad wird unterdessen verwendet, um die  $\text{PBr}_3$ -Lösung, parallel zur Aufwärmphase der 2-Lithiotrimethylimidazol-Lösung, vorzukühlen. Im Folgenden wird die auf ca.  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmte 2-Lithiotrimethylimidazol-Lösung über eine Umdrucknadel langsam (ca. 30 min) zu der vorgekühlten  $\text{PBr}_3$ -Lösung gegeben. Dabei erfolgt sofort die Bildung großer Mengen eines farblosen Feststoffes, welche bei der Auswahl eines ausreichend dimensionierten Rührwerks Beachtung finden sollte. Die dabei entstehende Suspension wird im Kühlbad belassen und mit diesem unter Rühren über Nacht langsam auf RT erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck auf ca. ein Drittel des Volumens eingeeengt und der Feststoff über einen Glasfilter abgetrennt, zwei Mal mit wenig kaltem THF gewaschen und weitere drei Mal mit einem Aceton-Acetonitril-Gemisch (4:1) im Ultraschall behandelt. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum und Gefriertrocknung wird das Produkt als feines, farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 60–80 %.

$T_{\text{zers.}}: >280\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 2.03$  (s, 3H,  $\text{C4CH}_3$ ), 2.08 (s, 3H,  $\text{C5CH}_3$ ), 3.38 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 8.6$  ( $\text{C5CH}_3$ ), 12.7 ( $\text{C4CH}_3$ ), 31.6 ( $\text{NCH}_3$ ), 127.2 ( $\text{C5}$ ), 134.4 ( $\text{C4}$ ), 137.3 ( $\text{C2}$ ) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = -60.9$  ppm.

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.03$  (s, 3H,  $\text{C4CH}_3$ ), 2.31 (s, 3H,  $\text{C5CH}_3$ ), 3.73 (d, 3H,  $^4J_{\text{HP}} = 1.3$  Hz,  $\text{NCH}_3$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.9$  ( $\text{C5CH}_3$ ), 13.2 ( $\text{C4CH}_3$ ), 32.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 126.6 ( $\text{C5}$ ), 138.4 ( $\text{C4}$ ) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -113.8$  ppm.



HRMS-ESI (MeOH): m/z =

	ber.	gef.
$[\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{P}]^+$	359.2113	359.2108
$[\text{C}_{17}^{13}\text{CH}_{28}\text{N}_6\text{P}]^+$	360.2146	360.2141
$[\text{C}_{16}^{13}\text{C}_2\text{H}_{28}\text{N}_6\text{P}]^+$	361.2180	361.2175

*Lithierung von Pyridin mit  $\text{TMSCH}_2\text{Li}$ – $\text{LiDMAE}^{[171]}$  und Umsetzung mit  $\text{PBr}_3$* 

Es werden 206.5 mg (2.32 mmol, 3.0 eq) *N,N*-Dimethylaminoethanol in 6 ml THF gelöst und mit 7.34 g einer  $\text{TMSCH}_2\text{Li}$ -Lösung in THF (1.075 g  $\text{TMSCH}_2\text{Li}$  in 14.542 g THF = 6.95 mmol, 9.0 eq) Lösung) versetzt. Anschließend wird langsam eine Lösung von 182.2 mg (2.32 mmol, 3.0 eq) Pyridin in 6 ml THF bei 0 °C zugetropft. Danach wird das Gemisch eine halbe Stunde im Eisbad belassen und dann auf –78 °C gekühlt. Im Anschluss werden 209.0 mg (0.77 mmol, 1.0 eq) Phosphortribromid in 18 ml Hexan langsam zugetropft und nach beendeter Zugabe 1 h bei –78 °C gerührt. Das Gemisch wird langsam auf 0 °C erwärmt, mit 10 ml Wasser versetzt und anschließend mehrfach mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und im Feinvakuum zur Trockene eingedampft.

Das aufgenommene  $^{31}\text{P}$ -NMR zeigt keinerlei Signal, was bedeutet, dass die Reaktion ohne Erfolg verlaufen ist.

*Lithierung von *o*-Brompyridin mit  $\text{TMSCH}_2\text{Li}$ – $\text{LiDMAE}^{[171]}$  und Umsetzung mit  $\text{PBr}_3$* 

Es werden 196.9 mg (2.21 mmol, 3.0 eq) *N,N*-Dimethylaminoethanol in 6 ml THF gelöst und mit 7.00 g einer  $\text{TMSCH}_2\text{Li}$ -Lösung in THF (1.075 g  $\text{TMSCH}_2\text{Li}$  in 14.542 g THF = 6.63 mmol, 9.0 eq) Lösung) versetzt. Anschließend wird langsam eine Lösung von 349.0 mg (2.32 mmol, 3.0 eq) *o*-Brompyridin in 6 ml THF bei 0 °C zugetropft. Danach wird das Gemisch eine halbe Stunde im Eisbad belassen und dann auf –78 °C gekühlt. Im Anschluss werden 101.1 mg (0.74 mmol, 1.0 eq) Phosphortrichlorid in 18 ml Hexan langsam zugetropft und nach beendeter Zugabe 1 h bei –78 °C gerührt.

## Experimenteller Teil

Das Gemisch wird langsam auf 0 °C erwärmt, mit 10 ml Wasser versetzt und anschließend mehrfach mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und im Feinvakuum zur Trockene eingedampft.

Das aufgenommene  $^{31}\text{P}$ -NMR zeigt keinerlei Signal. Die Reaktion ist ohne Umsatz verlaufen.

### *Umsetzung von Methoxypyridiniummethylsulfat **18** mit Phosphintriyltrimethanol*

Eine Lösung von 1.83 g (19.2 mmol, 3.0 eq) Pyridin-*N*-oxid in 40 ml Tetrachlormethan wird mit 2.66 g (21.1 mmol, 3.3 eq) Dimethylsulfat versetzt, das Gemisch sechs Stunden am Rückfluss erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Von dem sich abscheidenden viskosen, braunen Niederschlag wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur überschüssiges Lösungsmittel abdekantiert. Der Rückstand wird drei Mal mit je 20 ml Diethylether gewaschen. Dazu wird der gesamte Kolbeninhalt in flüssigem Stickstoff eingefroren, im Ultraschallbad aufgetaut und nach Absitzen fester Bestandteile die überstehende Lösung abdekantiert. Der resultierende klebrige Rückstand wird abschließend im Feinvakuum weitestgehend von Lösungsmittel befreit und in 30 ml Acetonitril gelöst.

Gleichzeitig werden 1.22 g (6.4 mmol, 1.0 eq) Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid mit 6.48 g (64.0 mmol, 10 eq) Triethylamin versetzt.<sup>[173]</sup> Es wird über Nacht gerührt, feste Bestandteile abfiltriert und das Filtrat anschließend von flüchtigen Bestandteilen befreit. Das entstandene gelbe Öl wird in 2.14 g (21.1 mmol, 3.3 eq) frischem Triethylamin aufgenommen und zu der Lösung von Methoxypyridiniummethylsulfat **18** gegeben. Anschließend wird das Gemisch sechs Stunden am Rückfluss erhitzt und danach alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wird NMR-spektroskopisch untersucht, enthält jedoch keinerlei Produkt.

### *Umsetzung von o-Chlorpyridin mit Tris-(trimethylsilyl)-phosphin*

0.5 ml Toluol-*d*<sub>8</sub> werden in ein ausgeheiztes NMR-Rohr eingefüllt. Anschließend werden zwei Tropfen P(TMS)<sub>3</sub> und 10 Tropfen *o*-Chlorpyridin hinzugefügt. Es wird mehrere Stunden bei Raumtemperatur belassen und das Gemisch dann sequenziell erwärmt indem täglich die Temperatur um je 10 °C erhöht wird. Die Lösung wird nach dem Ansetzen und jeden Tag  $^{31}\text{P}$ -

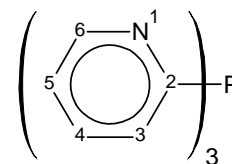
NMR-spektroskopisch untersucht. Auch nach neun Tagen ( $\Rightarrow 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sind weiterhin nur die Edukt-Signale mit den bereits darin enthaltenen Verunreinigungen erkennbar.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, Toluol- $d_8$ ):  $\delta = -251.7$  (P(TMS) $_3$ ),  $-236.7$ ,  $-24.7$ ,  $114.8$  ppm.

### *Darstellung von Tris(2-pyridyl)phosphin tpyp **16***<sup>[vgl. 82–95]</sup>

Es werden 33.17 g (210.0 mmol, 3 eq) 2-Brompyridin in 500 ml Diethylether und in einem weiteren Gefäß 9.61 g (70.0 mmol, 1.0 eq)  $\text{PCl}_3$  in 200 ml Diethylether gelöst. Die Brompyridin-Lösung wird auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, 84 ml  $n\text{BuLi}$ -Lösung (2.5 M, 210.0 mmol, 3 eq) zügig zugegeben und das Gemisch für 1 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Das umgebende Kühlbad wird entfernt und 1 h gerührt, wobei das Gemisch eine Temperatur von ca.  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  und eine orangerote Farbe annimmt. Das Kühlbad wird erneut unter der 2-Lithiopyridyl-Lösung etabliert und das Gemisch auf  $<-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wird die  $\text{PCl}_3$ -Lösung extrem langsam zugetropft, so dass die Zutropfrate maximal 5–10 mmol/Stunde (!) beträgt. Die entstehende Suspension wird im Kühlbad belassen und mit diesem unter Rühren über Nacht langsam auf RT erwärmt. Das Gemisch wird unter Eiskühlung mit 100 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2M) gequench, die organische Phase abgetrennt und weitere vier Mal mit je 50 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2M) extrahiert. Die vereinigten wässrigen (!) Phasen werden unter Eiskühlung mit entgaster, gesättigter Natriumhydroxid-Lösung auf pH = 8–9 gebracht und der dabei anfallende Feststoff über einen Glasfilter abgetrennt. Dieser wird zwei Mal mit je 100 ml kaltem Wasser gewaschen und aus einem Acetonitril-Ethanol-Gemisch (2:1) zwei Mal umkristallisiert. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum wird das Produkt als beige-gelber, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 8.54 g, 46 %.



$T_m$ :  $112\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{P}$  (274.262):

ber.: C 67.92      H 4.56      N 15.84

gef.: C 67.57      H 4.44      N 15.79

$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 7.21$  (s, 1H,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ),  $7.35$  (s, 1H,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ),  $7.74$  (bs, 1H,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ),  $8.68$  (bs, 1H,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ) ppm.

## Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 123.2 (C3), 128.6 (C5), 136.2 (C4), 150.2 (C6), 161.3 (C2) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = -3.7 ppm.

$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.19 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 4.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.4 Hz, C5H), 7.37 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz, C3H), 7.59 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.1 Hz, C4H), 8.69 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 4.7 Hz, C6H) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 122.93 (C3), 129.3 (C5), 136.0 (C4), 150.4 (C6), 161.7 (C2) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -1.0 ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3437 w, 3147 , 3043 m, 2988 w, 1606 vw, 1573 s, 1453 s, 1426 s, 1281 m, 1242 w, 1211 s, 1146 m, 1086 m, 1042 m, 989 s, 923 w, 901 w, 780 s, 750 vs, 619 m, 548 vs, 502 m, 459 m, 446 m.

HRMS-ESI (MeOH):  $m/z$  =

	ber.	gef.
$[\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_6\text{P}]^+$	266.0847	266.0842
$[\text{C}_{14}^{13}\text{CH}_{28}\text{N}_6\text{P}]^+$	267.0880	267.0875
$[\text{C}_{13}^{13}\text{C}_2\text{H}_{28}\text{N}_6\text{P}]^+$	268.0914	268.0909

### *Darstellung von Bis(1-methylimidazol-2-yl)phosphonat bimpat*

Zunächst werden 1.64 g (20.0 mmol, 1.0 eq) 1-Methylimidazol in 40 ml Diethylether gelöst, auf -78 °C abgekühlt und nach Erreichen dieser Temperatur 8 ml  $n\text{BuLi}$ -Lösung (2.5 M, 20.0 mmol, 1.0 eq) zügig zugegeben. Das Gemisch wird für 30 min bei -78 °C gerührt, das umgebende Kühlbad entfernt, und weitere 15 min gerührt wobei das Gemisch eine gelb-orange Farbe annimmt und auf etwa -50 °C erwärmt. Die Kühlung wird wieder etabliert und langsam eine Lösung von 1.74 g (10.0 mmol, 0.5 eq) Diethylaminodichlorphosphin in 40 ml THF zugetropft. Die dabei entstehende gelborange Suspension wird im Kühlbad belassen und mit diesem unter Rühren über Nacht langsam auf RT erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird im Feinvakuum von Lösungsmittel befreit und der Feststoff drei Mal mit je 20 ml DCM im Ultraschall extrahiert. Aus den vereinigten organischen Phasen werden nach Entfernen des Lösungsmittels im

Feinvakuum und Gefriertrocknung sehr geringe Mengen des Produktes in Form des Lithiumkomplexes als feines, farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: unbestimmt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, DCM):  $\delta = 7.6$  ppm.

MS-ESI (MeOH):  $m/z =$

	ber.	gef.
$[\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{P}]\text{Li}^+$	272.1	272.0
$[\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{P}_2]\text{Li}^+$	537.3	537.1

#### *Darstellung von Bis(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)phosphonat btmimpat*

Es werden 2.20 g (20.0 mmol, 1.0 eq) 1,4,5-Trimethylimidazol in 40 ml Diethylether gelöst, auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und nach Erreichen dieser Temperatur 8 ml  $n\text{BuLi}$ -Lösung (2.5 M, 20.0 mmol, 1.0 eq) zügig zugegeben. Das Gemisch wird für 30 min bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt, das umgebende Kühlbad entfernt, und weitere 15 min gerührt wobei das Gemisch auf ca.  $-50^\circ\text{C}$  erwärmt und eine gelb-orange Farbe annimmt. Die Kühlung wird wieder etabliert und langsam eine Lösung von 1.74 g (10.0 mmol, 0.5 eq) Diethylaminodichlorphosphin in 40 ml THF hinzu getropft. Die dabei entstehende rot-orange Suspension wird im Kühlbad belassen und mit diesem unter Rühren über Nacht langsam auf RT erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird im Feinvakuum von Lösungsmittel befreit und der Feststoff drei Mal mit je 20 ml DCM im Ultraschall extrahiert. Aus den vereinigten org. Phasen werden nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum und Gefriertrocknung geringe Mengen des Produktes in Form des Lithiumkomplexes als feines, farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: unbestimmt.

$^{31}\text{P}$ -NMR (121.5 MHz, DCM):  $\delta = 10.0$  ppm.

## Experimenteller Teil

MS-ESI (MeOH): m/z =

	ber.	gef.
$[\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{P}]^+$	321.2	321.1
$[\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{P}]\text{Li}^+$	328.2	329.0

## 8.2.2 Phenolat-Pyridyl-Liganden

### *Darstellung von 2,9-(2,2'-Bismethoxyphenyl)-1,10-phenantrolin bmpphen 21<sup>[111]</sup>*

a)

Es werden 59.85 g (320.0 mmol, 14.0 eq) Bromanisol in 50 ml Diethylether gelöst und bei 0 °C langsam zu einer Suspension von 5.00 g (720.0 mmol, 31.5 eq) Lithium in 50 ml Diethylether getropft. Das Reaktionsgemisch wird anschließend innerhalb einer Stunde auf RT erwärmt und dann für eine weitere Stunde am Rückfluss gehalten. Nach Abkühlen auf RT wird überschüssiges Lithium über eine Umkehrfritte (Celite) abgetrennt und das Filtrat im Vakuum von Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Rückstand wird in 150 ml Toluol aufgenommen, wodurch eine Suspension eines nahezu farblosen Feststoffes in gelblicher Lösung erhalten wird. Diese Suspension (~320.0 mmol Li-Anisol, 14.0 eq) wird auf 0 °C vorgekühlt und im Anschluss eine Lösung von 4.56 g (23.0 mmol, 1.0 eq) 1,10-Phenantrolin • H<sub>2</sub>O in 150 ml Toluol langsam zugetropft (~2 h). Nach vollendeter Zugabe wird die entstehende blutrote Lösung weitere 5 h am Rückfluss gehalten. Nach Abkühlen auf RT wird mit 50 ml Wasser gequench, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase fünf Mal mit je 50 ml DCM extrahiert. Zu den vereinigten organischen Phasen werden 119.97 g (1.38 mol, 60.0 eq) MnO<sub>2</sub> gegeben und die entstehende Suspension zur vollständigen Rearomatisierung des Rohproduktes bei RT gerührt, bis die DC-Kontrolle keine Veränderung mehr anzeigt. Abschließend wird über Celite filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer von Lösungsmittel befreit. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel 60 / Eluent: Diethylether/DCM, 20:1) werden nach Gefriertrocknung im Feinvakuum 2.36 g Produkt als fahlgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.36 g, 26 %.

b)

Wird auf die in-situ Darstellung des Li-Anisols verzichtet und stattdessen zuvor rein dargestelltes eingesetzt, kann der Überschuss auf 4 eq reduziert werden. Gleichzeitig erweist sich der Zusatz von TMEDA während des *Tschitschibabin*-Angriffs als hilfreich, da die Ausbeute damit deutlich gesteigert werden kann. Dazu werden zunächst 59.85 g (320.0 mmol, 1.0 eq) Bromanisol in 200 ml Diethylether gelöst und bei -78 °C unter heftigem Rühren zügig mit 128 ml *n*BuLi-Lösung (2.5 M, 320.0 mmol, 1.0 eq) versetzt.

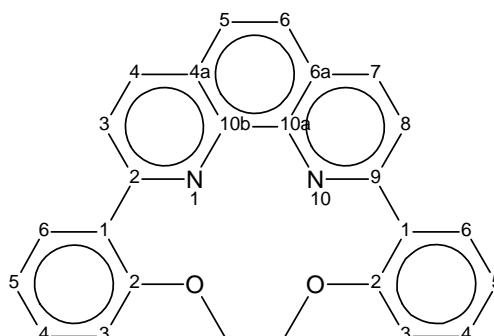
## Experimenteller Teil

Die sich dabei bildende Suspension eines farblosen Feststoffs in leicht gelblicher Lösung wird auf RT erwärmt, der Feststoff abfiltriert und zwei Mal mit je 100 ml Pentan gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wird reines Li-Anisol als feines, farbloses Pulver nahezu quantitativ erhalten (Ausbeute: 36.2 g, 99 %). Das Li-Anisol wird ohne weitere Aufreinigung oder Analytik direkt für Folgereaktionen eingesetzt.

Es werden 10.50 g (92.0 mmol, 4.0 eq) Li-Anisol in 150 ml Toluol suspendiert, mit 10.69 g (92.0 mmol, 4.0 eq) TMEDA versetzt und auf 0 °C vorgekühlt. Im Anschluss wird eine Lösung von 4.56 g (23.0 mmol, 1.0 eq) 1,10-Phenanthrolin • H<sub>2</sub>O in 150 ml Toluol langsam zugetropft (~2 h) und nach vollendeter Zugabe die entstehende blutrote Lösung weitere 5 h am Rückfluss gehalten. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben. Es werden 5.96 g Produkt als fahlgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.96 g, 66 %.

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.03 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 7.07 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, PhOMe-C3H), 7.19 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, PhOMe-C5H), 7.47 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, PhOMe-C4H), 7.91 (s, 2H, C5H, C6H), 8.29 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, PhOMe-C6H), 8.44 (m, 4H, C3H, C4H, C7H, C8H) ppm.



### *Darstellung von 2,9-(2,2'-Bishydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin H<sub>2</sub>(bpphen) **22***<sup>[vgl. 185]</sup>

Es werden 2.36 g (6.0 mmol, 1.0 eq) 2,9-(2,2'-Bismethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin **21** in 80 ml DMF gelöst und 2.02 g NaSEt (24.0 mmol, 4.0 eq) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 4 h am Rückfluss gehalten und nach Abkühlen mit einem Gemisch von 100 ml 20%iger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- und 100 ml 10%iger NaOH-Lösung versetzt, wobei sich sofort ein gelber, voluminöser Niederschlag bildet. Nach 20 min Rühren bei RT wird vorsichtig mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4(aq)</sub> leicht angesäuert (pH = ~6) und fünf Mal mit je 100 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und auf ca. 100 ml eingeeengt. Nach Zugabe von 400 ml EtOH und Abkühlen auf -30 °C lässt sich das Produkt ausfällen, durch Filtration abtrennen und wird nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum als gelbes Pulver erhalten.



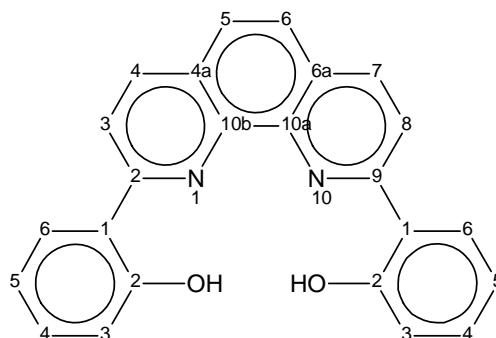
Ausbeute: 1.27 g, 58 %.

$T_{\text{zers.}}: >270\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 7.03$  (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$ , PhOH-C4H), 7.10 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1\text{ Hz}$ , PhOH-C6H), 7.42

(dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1\text{ Hz}$ , PhOH-C5H), 8.07 (s, 2H, C5H, C6H), 8.28 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9\text{ Hz}$ , PhOH-C3H), 8.60 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8\text{ Hz}$ , C3H, C8H), 8.69 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8\text{ Hz}$ , C4H, C7H), 13.92 (s, 2H, OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta = 117.9$  (PhOH-C6), 119.1 (C3, C8), 120.3 (PhOH-C4), 121.2 (PhOH-C2), 126.2 (C4a, C6a), 127.3 (C5, C6), 128.5 (PhOH-C5), 131.9 (C4, C7), 138.2 (PhOH-C3), 141.5 (C10a, C10b), 157.1 (C2, C9), 159.1 (PhOH-C1) ppm.



HRMS-ESI (MeOH):  $m/z =$

	ber.	gef.
$[\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2]\text{Na}^+$	387.1109	387.1104
$[\text{C}_{23}^{13}\text{CH}_{16}\text{N}_2\text{O}_2]\text{Na}^+$	388.1143	388.1138
$[\text{C}_{22}^{13}\text{C}_2\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2]\text{Na}^+$	389.1177	389.1171

#### *Darstellung von 2,9-Bis(2-methoxy-5-sulfonsäurephenyl)-1,10-phenantrolin **24***<sup>[112]</sup>

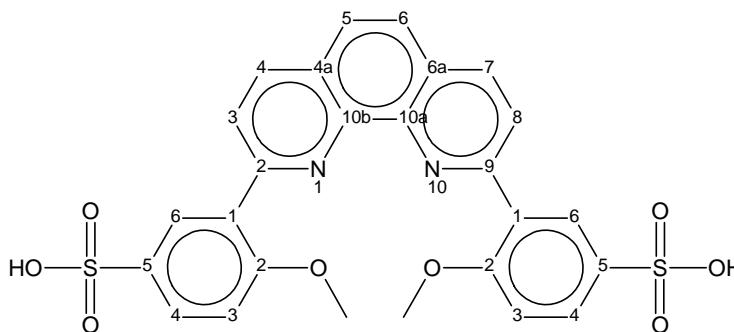
a)

Es werden 392.5 mg (1.0 mmol, 1.0 eq) 2,9-Bis(2-methoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin **21** mit zunächst 0.38 ml (2.0 mmol, 2 eq) konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und anschließend mit einem Tropfen ( $\sim 0.05\text{ ml}$ ) Oleum versetzt, und 2 h bei RT gerührt. Die resultierende Suspension wird mit 30%iger NaOH-Lösung bis auf pH 8-9 gebracht und für 2 h am Rückfluss erhitzt, wobei sich der Feststoff löst. Anschließend wird eine Spatelspitze Aktivkohle zugegeben und heiß über Celite filtriert. Das Filtrat wird mit 20%iger Salzsäure bis pH 1-2 angesäuert und über Nacht bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Das Produkt fällt in Form eines gelben Niederschlags aus, der abgetrennt und im Feinvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 487 mg, 88 %.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  = 4.06 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.40 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 7.93 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.53$  Hz,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 8.38 (s, 4H,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 8.66 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 9.07 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 9.93 (s, NH) ppm.



$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 57.4 ( $\text{OCH}_3$ ), 112.7 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 121.6 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$ ), 125.9 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 127.3 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 128.2 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$ ), 128.5 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 131.3 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 136.4 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$ ), 141.6 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 153.6 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$ ), 158.4 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$ ) ppm.

MS-ESI (MeOH):  $m/z$  =

	ber.	gef.
$[\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2]^{2+}$	277.0	276.9

b)

Es werden 392.5 mg (1.0 mmol, 1.0 eq) 2,9-Bis(2-methoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin **21** vorgelegt und 0.38 ml (2.0 mmol, 2.0 eq) konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sowie 0.13 ml (2.0 mmol, 2.0 eq) Chlorsulfonsäure zugetropft und anschließend 2 h bei RT gerührt. Die resultierende Suspension wird mit 30%iger NaOH-Lösung bis auf pH 8-9 gebracht und für 2 h am Rückfluss erhitzt, wobei sich der Feststoff löst. Anschließend wird eine Spatelspitze Aktivkohle zugegeben und heiß über Celite filtriert. Das Filtrat wird mit 20%iger Salzsäure bis pH 1-2 angesäuert und über Nacht bei 0 °C gekühlt. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der abgetrennt und im HV getrocknet wird. Das Produkt fällt in Form eines gelben Niederschlags aus, der abgetrennt und im Feinvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 205 mg, 37 %.

c)

In einem 10 ml Stickstoffkolben werden unter Argon 134 mg (2.2 mmol, 2.2 eq) Kieselgel 60 vorgelegt und 0.15 ml (2.2 mmol, 2.2 eq) Chlorsulfonsäure zugetropft.

Nun werden 392.5 mg (1 mmol, 1.0 eq) 2,9-Bis(2-methoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin **21** zu dem entstandenen festen Sulfonsäuresilicat gegeben und das Gemisch 30 min auf 80 °C erhitzt. Danach wird der entstandene bräunliche Feststoff in DMSO gelöst und wobei das verbliebene

Kieselgel 60 als Feststoff verbleibt und abgetrennt wird. Das Produkt wird mit DCM ausgefällt und der gelbe Feststoff im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 407 mg, 74 %.

### *Darstellung von 2,6-Bis(2-methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin bmpbipy 26*

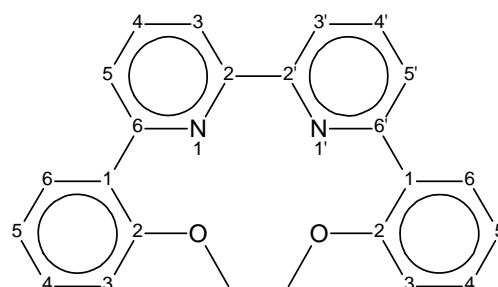
1.46 g (60.0 mmol, 1.0 eq) mit Iod aktiviertes Magnesiumpulver werden in 150 ml trockenem THF suspendiert. Zu der Suspension werden ca. 5 ml einer Lösung von 11.22 (60.0 mmol, 1.0 eq) *o*-Bromanisol in 50 ml THF getropft. Nach Einsetzen der Grignard-Reaktion wird die verbleibende *o*-Bromanisol-Lösung so langsam zugegeben, dass ein mäßiges Sieden erfolgt und im Anschluss eine weitere Stunde am Rückfluss gehalten. Das Reaktionsgemisch wird nach Abkühlen auf RT über eine mit Celite<sup>®</sup> gepackte Umkehrfritte filtriert um Magnesiumreste restlos zu entfernen. Die leicht grünliche Grignard-Lösung wird bei 0 °C zu einer Lösung von 9.11 g (29.0 mmol, 0.48 eq) 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin **25** und 3.12 g (6.0 mmol, 0.1 eq) [Ni(dppe)Cl<sub>2</sub>] in 250 ml trockenem THF getropft und über Nacht bei RT gerührt. Danach wird mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung hydrolysiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck weitgehend entfernt. Die dabei entstehende Suspension wird fünf Mal mit je 50 ml DCM extrahiert, mit Brine gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der so entstandene rotbraune Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 921 mg, 17 %.

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 3.88 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 7.11 - 7.21 (m, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.46 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.91 - 8.01 (m, 6H, H<sub>ar</sub>), 8.39 (dd, 2H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, H<sub>ar</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 55.8 (OCH<sub>3</sub>), 111.8 (C<sub>ar</sub>), 119.3 (C<sub>ar</sub>), 121.2 (C<sub>qart</sub>), 125.1 (C<sub>ar</sub>), 130.0 (C<sub>ar</sub>), 131.6 (C<sub>ar</sub>), 136.5 (C<sub>ar</sub>), 144.8 (C<sub>ar</sub>), 156.0 (C<sub>ar</sub>), 157.5 (C<sub>ar</sub>) ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.86 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.41 (dd, 2H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, H<sub>ar</sub>), 6.51 (dd, 2H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 9.3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.8 Hz, H<sub>ar</sub>), 6.99 (d, 2H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.05 (dd, 2H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.38-7.50 (m, 6H, H<sub>ar</sub>) ppm.



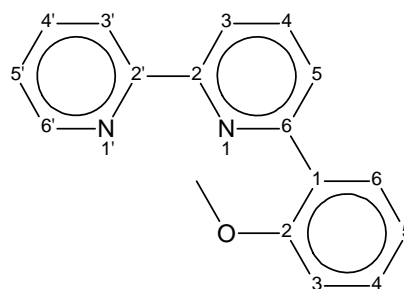
## Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 55.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 105.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 111.9 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 118.8 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 121.5 ( $\text{C}_{\text{qart}}$ ), 121.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.8 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 141.3 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 144.8 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 156.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 163.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ) ppm.

### *Darstellung von 6-(2-Methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin mpbipy 28*<sup>[191]</sup>

In 150 ml trockenem Diethylether werden 9.30 g (81.5 mmol, 2.5 eq) 2-Lithioanisol aufgenommen. Bei 0 °C wird unter Rühren eine Lösung von 5.00 g (32.0 mmol, 1.0 eq) 2,2'-Bipyridin **20** in 60 ml trockenem Diethylether zugetropft. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich dabei tiefrot. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch weitere 66 h bei RT gerührt. Die inzwischen rot-braune Lösung wird bei 0 °C mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert, die Phasen getrennt und die wässrige Phase vier Mal mit je 100 ml DCM extrahiert. Die intensiv orange gefärbten vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Trockenmittel so lange mit je 30 ml DCM gewaschen, bis es nahezu farblos ist. Im Anschluss wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, die verbleibende orange-braune, ölige Flüssigkeit in 150 ml Aceton aufgenommen und dazu eine Lösung von ca. 3.48 g (22.0 mmol, 0.7 eq)  $\text{KMnO}_4$  in 300 ml Aceton gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 4–6 h bei RT gerührt, wobei sich dieses durch entstehenden Braunstein von Violett nach Braun verfärbt. Nach Abtrennen des entstandenen Mangandioxids über einen Glasfilter (Celite®) wird eine klare, orange Lösung erhalten, welche am Rotationsverdampfer weitgehend von Lösungsmittel befreit wird. Das resultierende braune Öl wird über eine Filtersäule (Kieselgel 60 / Eluent = Aceton) gereinigt und das Produkt nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum in Form eines braunen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 7.98 g, 95 %.



$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.90 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.04 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.13 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.30 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.40 (dt, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.83 - 7.86 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.92 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.01 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.34 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 0.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.58 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.95 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.69 (dt, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 4.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 0.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ) ppm.

*Darstellung von 6-(2-Hydroxyphenyl)-2,2'-bipyridin H(pbipy) 29*

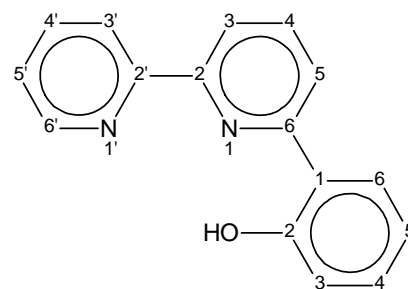
Zu einer Lösung von 7.98 g (30.4 mmol, 1.0 eq) 6-(2-Methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin **28** in 60 ml trockenem DMF werden 5.11 g (60.8 mmol, 2.0 eq) festes NaSEt gegeben. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wird 6 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf 0 °C abgekühlt und mit einem Gemisch von 50 ml 20%iger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- und 50 ml 10%iger NaOH-Lösung gequench, wobei eine intensive Schaumentwicklung erfolgt. Nach beendeter Hydrolyse wird das Reaktionsgemisch kurz zum Sieden erhitzt, um überschüssiges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu zersetzen. Das Gemisch wird im Anschluss vier Mal mit je 50 ml DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Brine gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer weitgehend entfernt. Aus dem verbleibenden braunen Öl werden nach Säulenchromatographie (Kieselgel 60 / Eluent: AcOEt/DCM, 1:1, R<sub>f</sub> = 0.6) und nach Gefriertrocknung im Feinvakuum 6.04 g Produkt als beiger Feststoff gewonnen.

Ausbeute: 6.04 g, 80 %.

T<sub>m</sub>.: 100–101 °C.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (248.279):

ber.:	C 77.40	H 4.87	N 11.28
gef.:	C 76.25	H 4.86	N 11.00



<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.96 (dt, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.07 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.32 - 7.40 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.85 - 7.91 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.95 - 8.03 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.21 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, H<sub>ar</sub>), 8.33 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, H<sub>ar</sub>), 8.74 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, H<sub>ar</sub>), 14.61 (bs, 1H, OH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 118.6 (C<sub>ar</sub>), 119.2 (C<sub>ar</sub>), 119.4 (C<sub>ar</sub>), 119.6 (C<sub>ar</sub>), 120.9 (C<sub>ar</sub>), 124.4 (C<sub>ar</sub>), 126.6 (C<sub>ar</sub>), 131.8 (C<sub>ar</sub>), 137.5 (C<sub>ar</sub>), 139.0 (C<sub>ar</sub>), 149.8 (C<sub>ar</sub>), 153.5 (C<sub>ar</sub>), 154.8 (C<sub>ar</sub>), 157.5 (C<sub>ar</sub>), 159.9 (C<sub>ar</sub>) ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 6.93-7.01 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.35 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.52 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz, H<sub>ar</sub>), 8.01 – 8.10 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.15 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, H<sub>ar</sub>), 8.25 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, H<sub>ar</sub>), 8.30 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.6 Hz, H<sub>ar</sub>), 8.77 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.6 Hz, H<sub>ar</sub>), 14.05 (bs, 1H, OH) ppm.

## Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.4 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 117.8 (C<sub>ar</sub>), 119.0 (C<sub>ar</sub>), 119.2(9) (C<sub>ar</sub>), 119.3(3) (C<sub>ar</sub>), 120.3 (C<sub>ar</sub>), 120.4 (C<sub>ar</sub>), 124.5 (C<sub>ar</sub>), 127.4 (C<sub>ar</sub>), 131.4 (C<sub>ar</sub>), 137.7 (C<sub>ar</sub>), 139.3 (C<sub>ar</sub>), 149.8 (C<sub>ar</sub>), 152.6 (C<sub>ar</sub>), 153.8 (C<sub>ar</sub>), 156.5 (C<sub>ar</sub>), 158.8 (C<sub>ar</sub>) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3052 vw, 1582 vs, 1562 s, 1510 w, 1480 m, 1457 s, 1426 s, 1375 m, 1304 m, 1284 s, 1267 m, 1244 m, 1173 w, 1152 w, 1122 vw, 1084 m, 1042 vw, 989 w, 935 vw, 910 vw, 856 bm, 828 m, 802 w, 781 s, 752 vs, 703 m, 648 m, 632 m, 617 m, 559 w, 539 vw, 510 vw, 492 m.

HRMS-ESI (MeOH):  $m/z$  =

	ber.	gef.
$[\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}]\text{Na}^+$	271.0847	271.0842
$[\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_{12}\text{N}_2\text{O}]\text{Na}^+$	272.0881	272.0875
$[\text{C}_{14}^{13}\text{C}_2\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}]\text{Na}^+$	273.0914	273.0909

### *Darstellung von 2,6-Bis(2-methoxyphenyl)pyridin bmppy 30*<sup>[193]</sup>

1.47 g (60.0 mmol, 1.0 eq) mit Iod aktivierte Magnesiumspäne werden in 100 ml trockenem THF suspendiert. Zu der Suspension werden ca. 5 ml einer Lösung von 11.80 g (63.0 mmol, 1.05 eq) 2-Bromanisol in 50 ml THF getropft. Nach Einsetzen der Grignard-Reaktion wird die verbleibende 2-Bromanisol-Lösung so langsam zugegeben, dass ein mäßiges Sieden erfolgt und im Anschluss eine weitere Stunde am Rückfluss gehalten. Das Reaktionsgemisch wird nach Abkühlen auf RT über eine mit Celite® gepackten Umkehrfritte filtriert um Magnesiumreste restlos zu entfernen.

Die leicht grünliche Grignard-Lösung wird bei 0 °C zu einer Lösung von 4.44 g (30.0 mmol, 0.5 eq) 2,6-Dichlorpyridin und 1.58 g (3.0 mmol, 0.05 eq)  $[\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2]$  in 80 ml trockenem THF getropft und über Nacht bei RT gerührt. Im Anschluss wird mit 50 ml gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung hydrolysiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck weitgehend entfernt. Der dabei anfallende bräunliche Feststoff wird über einen Glasfilter abgetrennt, mehrmals mit wenig eines kalten Ethanol-Wasser-Gemisches (1:1) gewaschen und aus einem EtOH-MeCN-Gemisch (1:1) bei -20 °C kristallisiert. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum werden 5.59 g (19.2 mmol) Produkt in Form farbloser Nadeln erhalten. Aus der Mutterlauge

werden nach Einengen auf die Hälfte des Volumens weitere 2.68 g (9.2 mmol) Produkt gewonnen.

Ausbeute: 8.27 g, 95 %.

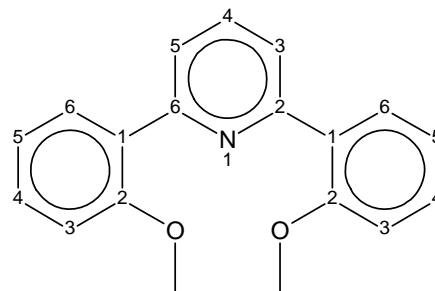
$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.88 (s, 6H,

$\text{OCH}_3$ ), 7.01 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.3 Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.09 (dt, 2H,

$^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.1 Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.33-7.40 (m, 2H,

$\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.68-7.80 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.93 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 55.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 111.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 121.2 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 123.2 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 129.8 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 131.7 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 135.3 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 155.6 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ), 157.3 ( $\text{C}_{\text{ar}}$ ) ppm.



#### Umsetzung von 2,6-Bis(2-methoxyphenyl)pyridin (bmppy) mit NaSEt

Es werden 0.87 g (3.0 mmol, 1.0 eq) 2,6-Bis(2-methoxyphenyl)pyridin und 0.55 g (6.0 mmol, 2.0 eq) Natriumethanthiolat in 50 ml *N,N*-Dimethylformamid gelöst und 4h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die zunächst gelbe Lösung braun verfärbt. Nach Abkühlen auf RT werden ca. 50 ml einer alkalischen Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben und das Gemisch anschließend mit Schwefelsäure vorsichtig auf  $\text{pH} \approx 6$  gebracht. Im Anschluss wird vier Mal mit je 50 ml DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Brine gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer weitgehend entfernt wobei wenig eines dunklen Öls zurück bleibt, welches NMR-spektroskopisch einem nicht näher definierbaren Substanzgemisch entspricht.

#### Darstellung von 2,6-Bis(2-hydroxyphenyl)pyridin $\text{H}_2(\text{bppy})$ **31**<sup>[193]</sup>

a)

Es werden 2.94 g (10.0 mmol, 1.0 eq) 2,6-Bis(2-methoxyphenyl)pyridin **30** zusammen mit ca. 17.33 g (150.0 mmol, 15.0 eq) Pyridiniumhydrochlorid **23** in ein druckstabilen *Parr-Schlenk* eingewogen. Dieser wird evakuiert und das Gemisch unter Rühren 4 d in einem Metallbad auf 220 °C erhitzt.

## Experimenteller Teil

Nach Abkühlen auf RT liegt ein hellgrüner Feststoff vor, der drei Mal mit je 50 ml H<sub>2</sub>O herausgelöst wird. Die vereinigten wässrigen Phasen werden fünf Mal mit je 50 ml DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Brine gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wird das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

Durch Aufarbeitung der wässrigen Phase kann überschüssiges Pyridiniumhydrochlorid zurück gewonnen werden.

Ausbeute: 440 mg, 17 %.

T<sub>m</sub>: 138-140 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.98 - 7.09 (m, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.36 (dt, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.62 (dd, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.73 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, H<sub>ar</sub>), 8.02 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, H<sub>ar</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 117.2 (C<sub>ar</sub>), 119.0 (C<sub>ar</sub>), 119.3 (C<sub>ar</sub>), 120.8 (C<sub>ar</sub>), 127.3 (C<sub>ar</sub>), 130.7 (C<sub>ar</sub>), 138.8 (C<sub>ar</sub>), 155.5 (C<sub>ar</sub>), 155.8 (C<sub>ar</sub>) ppm.

b)

In einen *Parr-Schlenk* werden 0.68 g (2.3 mmol, 1.0 eq) 2,6-Bis(2-methoxyphenyl)pyridin **30** und 7.80 g (60.0 mmol, 26.0 eq) 3-Methylpyridiniumhydrochlorid eingewogen und 3 d bei 200 °C im Metallbad erwärmt. Nach Abkühlen auf RT verbleibt ein gelbgrüner Feststoff, der mit Wasser hydrolysiert wird. Mit Hilfe von Ultraschall wird das Reaktionsgefäß vollständig mit Wasser ausgewaschen und die resultierende Suspension vier Mal mit je 50 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Brine gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer weitgehend entfernt und das entstandene gelbe Öl am Feinvakuum von Lösungsmittelresten befreit. Der beim Abkühlen entstandene gelbe Feststoff wird aus Acetonitril umkristallisiert. Es werden 418 mg (1.6 mmol, 69 %) 2,6-Bis(2-hydroxyphenyl)pyridin **31** in Form eines gelben, amorphen Feststoffes erhalten. Durch Einengen Mutterlauge auf etwa die Hälfte des Volumens können weitere 127 mg (0.5 mmol, 21 %) gewonnen werden, womit sich die Gesamtausbeute auf 90 % erhöht.

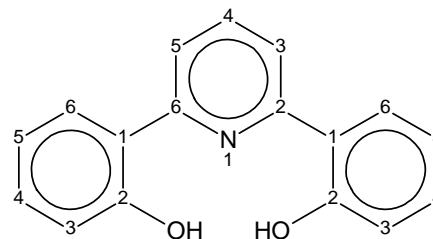
Ausbeute: 545 mg, 90 %.



$T_m$ : 138-140 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.02 (m, 4H,  $\underline{H}_{ar}$ ), 7.35 (m, 2H,  $\underline{H}_{ar}$ ), 7.70 (m, 4H,  $\underline{H}_{ar}$ ), 7.99 (m, 1H,  $\underline{H}_{ar}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 118.2 ( $\underline{C}_{ar}$ ), 120.0 ( $\underline{C}_{ar}$ ), 120.2 ( $\underline{C}_{ar}$ ), 121.7 ( $\underline{C}_{ar}$ ), 128.3 ( $\underline{C}_{ar}$ ), 131.7 ( $\underline{C}_{ar}$ ), 139.7 ( $\underline{C}_{ar}$ ), 156.4 ( $\underline{C}_{ar}$ ), 156.8 ( $\underline{C}_{ar}$ ) ppm.



### *Darstellung von 6-(2-Methoxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin*

a)

Aus 13.35 g (75.0 mmol, >8.0 eq) 2-Bromanisol und 694 mg (100.0 mmol, >9.0 eq) Lithium werden in 50 ml Diethylether *in situ* ~8.21 g (72.0 mmol, 8.0 eq) *o*-Lithioanisol generiert, die Suspension filtriert, das Filtrat zur Trockene eingeeengt und der verbleibende Rückstand in 100 ml trockenem Toluol aufgenommen. Zu der entstehenden Suspension wird bei 0 °C eine Lösung 2,10 g 2,2':6',2''-Terpyridin (9.0 mmol, 1.0 eq) in 50 ml trockenem Toluol getropft und das nach beendeter Zugabe braune Reaktionsgemisch für weitere 6 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Gemisch durch Zugabe von 100 ml Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase drei Mal mit je 50 ml DCM extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Brine gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer auf ca. 50 ml eingeeengt. Die resultierende braun-schwarze, ölige Flüssigkeit wird mit 150 ml Aceton und 4.70 g Braunstein (54.0 mmol, 6.0 eq) versetzt und 66 h bei RT gerührt. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bleibt ein schwarzes, hochviskoses Öl zurück. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass kein Produkt vorliegt.

Ein weitere, wesentlich kleinerer Ansatz (ca. 1 mmol Terpyridin), bei dem  $\text{KMnO}_4$  statt  $\text{MnO}_2$  als Oxidationsmittel verwendet wird führt auch nicht zu 6-(2-Methoxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin.

b)

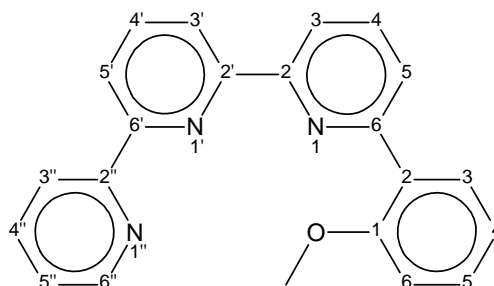
Zu einer Lösung von 513.3 mg *o*-Lithioanisol (4.5 mmol, 1.5 eq) in 40 ml trockenem Diethylether wird bei 0 °C eine Lösung von 699.8 mg 2,2':6',2''-Terpyridin (3.0 mmol, 1.0 eq) in 25 ml Diethylether getropft, wobei sich die Lösung zunächst blau-schwarz verfärbt.

## Experimenteller Teil

Im Anschluss wird über Nacht bei RT gerührt und für 2 h am Rückfluss erhitzt. Bei der anschließenden Hydrolyse mit 50 ml gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung verfärbt sich die Lösung braun. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase drei Mal mit je 20 ml DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein braunes Öl, welches in 50 ml Aceton aufgenommen, mit einer Lösung von 711.2 mg (4.5 mmol, 1.5 eq)  $\text{KMnO}_4$  in 50 ml Aceton versetzt und 10 h bei RT gerührt wird. Es wird über Celite filtriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer weitgehend von Lösungsmittel befreit, das Rohprodukt in DCM aufgenommen und über Aktivkohle filtriert und im Vakuum zur Trockene eingeeengt. Nach Säulenchromatographie (Aluminiumoxid n290 / Eluent: Tolol/Aceton, 2:1) zeigen NMR-spektroskopische Untersuchungen zwar Produkt, jedoch ist dieses weiterhin stark verunreinigt was in Anbetracht der geringen Substanzmengen keine sinnvollen Aussagen bezüglich der Ausbeute zulässt.

$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.91 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.01 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 7.11 (dt, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.9$  Hz,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 7.30 (ddd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 7.34-7.41 (m, 1H,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 7.84 (dt, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 7.89-7.95 (m, 2H,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 8.02 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 8.42 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 8.52 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 8.57-8.69 (m, 3H,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 55.7 ( $\text{OCH}_3$ ), 111.7 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 119.0 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 120.9 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 121.2 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 121.3 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 123.8 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 124.6 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 125.3 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 129.2 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 130.1 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 131.5 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 136.5 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 136.9 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 137.8 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 149.2 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 155.1 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 155.3 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 155.7 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 155.9 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 156.5 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ), 157.4 ( $\underline{\text{C}}_{\text{ar}}$ ) ppm.



### 8.2.3 Bisglyoxim-Derivate

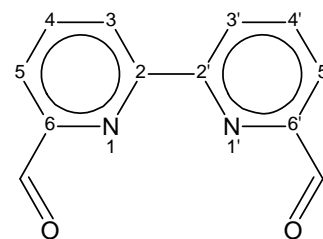
#### *Darstellung von 6,6'-Bisformyl-2,2'-bipyridin (bfbipy) 32*

Es werden 2.74 g (8.7 mmol, 1.0 eq) 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin **25** in 400 ml trockenem THF gelöst und auf  $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dazu werden 7 ml (17.5 mmol, 2.0 eq) 2.5 M *n*BuLi-Lösung gegeben, worauf sich das Reaktionsgemisch langsam (1 h) von ursprünglich farblos nach Orange verfärbt. Das umgebende Kühlbad wird entfernt, ca. 30 min gerührt bis das Gemisch eine dunkelrote bis rotbraune Farbe annimmt und die Kühlung wieder etabliert. Anschließend wird eine Lösung von 1.90 g (26.0 mmol, 3.0 eq) *N,N*-Dimethylformamid in 60 ml THF langsam zutropft und ca. 3 d ohne Erneuerung der Kühlung gerührt. Das auf RT erwärmte Reaktionsgemisch wird mit 20 ml halbkonzentrierter Salzsäure hydrolysiert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer weitestgehend entfernt. Der Rückstand wird mit ca. 50 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung versetzt, wobei ein oranger Feststoff entsteht. Die resultierende Suspension wird abwechselnd mit je drei Mal 50 ml Chloroform und DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Brine gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird aus Xylol/Toluol (1:1) umkristallisiert und das Produkt nach Gefriertrocknung im Feinvakuum in Form eines rötlichen, pulvrigen Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 1.36 g, 74 %.

$^1\text{H}$ -NMR (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.93 - 8.03 (m, 4H,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 8.76 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.1\text{ Hz}$ ,  $\underline{\text{H}}_{\text{ar}}$ ), 10.12 (s, 2 H,  $\text{OCH}$ ) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 122.1 ( $\underline{\text{C}}_4$ ), 125.5 ( $\underline{\text{C}}_5$ ), 138.3 ( $\underline{\text{C}}_6$ ), 152.6 ( $\underline{\text{C}}_3$ ), 155.7 ( $\underline{\text{C}}_2$ ), 193.5 ( $\underline{\text{CO}}$ ) ppm.



#### *Umsetzung von 6,6'-Bisformyl-2,2'-bipyridin (bfbipy) mit Hydroxylaminhydrochlorid*

Unter Erwärmen werden 1.06 g (5.0 mmol, 1.0 eq) 6,6'-Bisformyl-2,2'-bipyridin **32** in 50 ml Ethanol gelöst.

## Experimenteller Teil

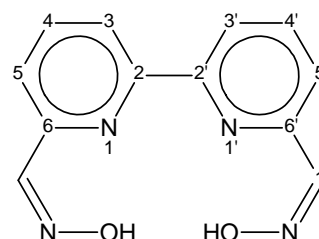
Der gelblichen Lösung werden 2.12 g (30.0 mmol, 6.0 eq) festes Hydroxylaminhydrochlorid zugesetzt und 20 min am Rückfluss gehalten. Nach Zugabe von 4.75 g (60.0 mmol, 12.0 eq) Pyridin wird weitere 2 h am Sieden gehalten. Wider Erwarten entsteht kein Feststoff, daher wird im Feinvakuum zur Trockne eingeeengt und der verbleibende Rückstand untersucht. NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen, dass keine Umsetzung erfolgt ist und zeigen nur das Edukt.

### *Darstellung von 6,6'-Bisformyloxim-2,2'-bipyridin $H_2$ (bfobipy) **33***

Es werden 2.55 g (12.0 mmol, 1.0 eq) 6,6'-Bisformyl-2,2'-bipyridin **32** in 150 ml Ethanol aufgenommen und auf 60 °C erwärmt. Zu der resultierenden Suspension werden portionsweise 5.04 g (72.0 mmol, 6.0 eq) Hydroxylaminhydrochlorid gegeben, worauf sich eine dunkelorange Lösung bildet. Nach Erwärmen auf 80 °C erfolgt die Zugabe von 11.42 g (144.0 mmol, 12.0 eq) Pyridin und 2.40 g (60.0 mmol, 5.0 eq) festem Natriumhydroxid. Es wird für zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt, nach Abkühlen das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer weitgehend entfernt, der verbleibende Rückstand in 100 ml DCM aufgenommen und mit 100 ml halbgesättigter  $NH_4Cl$ -Lösung versetzt. Das Gemisch wird 30 min im Ultraschall behandelt und die organische Phase und verbliebene Feststoffe werden am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Der verbleibende Rückstand mit 20 ml kaltem Ethanol im Ultraschall gewaschen und aus einem 1:1-Gemisch von Ethanol und DMF umkristallisiert. Das Produkt wird nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum (2 d / 60 °C) in Form eines bräunlichen Pulvers erhalten

Ausbeute: 1.17 g, 40 %.

$T_{\text{zers.}}$ : >260 °C.



$^1H$ -NMR (300.1 MHz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta$  = 7.85 (d, 2H,  $^3J_{HH}$  = 7.2 Hz, C5H, C6H), 7.98 (t, 2H,  $^3J_{HH}$  = 7.8 Hz, C3H, C8H), 8.19 (s, 2H, NCH), 8.36 (d, 2H,  $^3J_{HH}$  = 7.0 Hz, C4H, C7H), 11.79 (s, 2H, OH) ppm.

$^{13}C$ -NMR (75.5 MHz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta$  = 120.3 (C3, C8), 120.6 (C5, C6), 138.0 (C4a, C6a), 148.9 (C4, C7), 151.9 (NC), 154.6 (C2, C9) ppm.

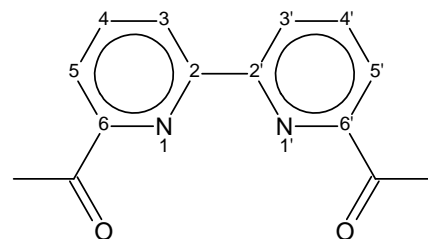
MS-ESI (MeOH):  $m/z$  =

		ber.	gef.
$[\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2]^-$	$(\text{M}-\text{H})^-$	241.1	241.5
$[\text{C}_{11}^{13}\text{CH}_9\text{N}_4\text{O}_2]^-$		242.1	242.5
$[\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_4]^-$	$(\text{M}\cdot\text{DMF}\cdot\text{EtOH})^-$	361.2	361.3
$[\text{C}_{16}^{13}\text{CH}_{23}\text{N}_5\text{O}_4]^-$		362.2	362.3
$[\text{C}_{15}^{13}\text{C}_2\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_4]^-$		363.2	363.3

*Darstellung von 6,6'-Bisacetyl-2,2'-bipyridin (babipy) 34*

Eine Lösung von 6.28 g (20.0 mmol, 1.0 eq) 6,6'-Dibrom-2,2'-bipyridin **25** in ca. 400 ml trockenem THF wird auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 16 ml (40.0 mmol, 2.0 eq) 2.5 M *n*BuLi-Lösung versetzt. Die Lösung verfärbt sich zunächst orange und wird zunehmend dunkler. Nach 1 h Rühren wird 30 min ohne Kühlbad weitergerührt. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch auf ca.  $-50^\circ\text{C}$  und nimmt eine dunkelrote Färbung an. Es wird erneut auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und eine Lösung von 3.84 g (44.0 mmol, 2.2 eq) *N,N*-Dimethylacetamid in 80 ml Diethylether langsam (1 h) in das Reaktionsgemisch getropft. Über Nacht wird mit Kühlbad weitergerührt, ohne jedoch die Kühlung zu erneuern, so dass sich das Reaktionsgemisch auf etwa  $-10^\circ\text{C}$  erwärmt. Nun werden ca. 60 ml halbkonzentrierte Salzsäure vorsichtig zu der Lösung gegeben, auf RT erwärmt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer weitgehend entfernt. Das verbleibende Gemisch wird mit ca. 50 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung versetzt und mit wenig NaOH ein leicht basischer pH-Wert erzwungen. Anschließend wird abwechselnd mit je drei Mal 50 ml Chloroform und je drei Mal 50 ml DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Brine gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der entstehende Rückstand wird in möglichst wenig heißem EtOH aufgenommen, bei  $-20^\circ\text{C}$  kristallisiert. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum wird das Produkt in Form nadelförmiger, leicht rötlicher Kristalle erhalten.

Ausbeute: 3.28 g, 47 %.



## Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.84 (s, 6H,  $\text{OCCH}_3$ ), 8.00 (m, 2H, C4H), 8.09 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, C3H), 8.73 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, C5H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 25.8 ( $\text{OCCH}_3$ ), 122.0 (C5), 124.5 (C3), 138.1 (C4), 153.2 (C6), 154.8 (C2), 200.2 ( $\text{OCCH}_3$ ) ppm.

HRMS-ESI (MeOH):  $m/z$  =

	ber.	gef.
$[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2]\text{H}^+$	241.0977	241.0972
$[\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_{12}\text{N}_2\text{O}_2]\text{H}^+$	242.1011	242.1005
$[\text{C}_{14}^{13}\text{C}_2\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2]\text{H}^+$	243.1044	243.1039

### *Darstellung von 6,6'-Bisacetyloxim-2,2'-bipyridin $\text{H}_2$ (baobipy) **35***

a)

Es werden 480.5 mg (2.0 mmol, 1.0 eq) 6,6'-Bisacetyl-2,2'-bipyridin **34** in 35 ml Ethanol 15 min am Rückfluss erwärmt. Zu der sich bildenden klaren, leicht gelblichen Lösung werden in der Hitze 833.9 mg (12.0 mmol, 6.0 eq) festes Hydroxylaminhydrochlorid gegeben und weitere 20 min am Rückfluss gehalten, wobei eine farblose Trübung entsteht. Nach Zugabe von 1.90 g (12.0 mmol, 6.0 eq) Pyridin klart die Suspension kurzzeitig wieder auf und nimmt eine lachsrosa Farbe an. Das Gemisch wird weitere 2 h am Sieden gehalten, der entstandene Feststoff abfiltriert und in heißem DMSO aufgenommen. Durch tropfenweise Zugabe von Wasser wird der Feststoff vorsichtig in Lösung gebracht und der beim Erkalten anfallende Feststoff zwei Mal aus Ethanol umkristallisiert. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum (2 d / 60 °C) wird 6,6'-Bisacetyloxim-2,2'-bipyridin **35** in Form eines nahezu farblosen, feinkristallinen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 311 mg, 55 %.

Analytik s. u..

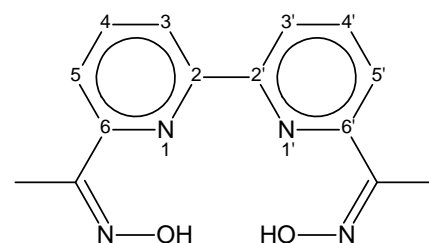
b)

Es werden 3.05 g (12.7 mmol, 1.0 eq) 6,6'-Bisacetyl-2,2'-bipyridin **34** in 150 ml Ethanol aufgenommen und auf 60 °C erwärmt.

Zu der resultierenden Suspension werden portionsweise 4.41 g (63.0 mmol, 5.0 eq) Hydroxylaminhydrochlorid gegeben, worauf sich eine dunkelorange Lösung bildet. Nach Erwärmen auf 80 °C erfolgt die Zugabe von 12.05 g (152.0 mmol, 12.0 eq) Pyridin und es wird zum Rückfluss erhitzt. Da die zu erwartende Bildung eines Feststoffes nach ca. 30 min nicht erfolgt ist werden 2.24 g (56.0 mmol, 4.5 eq) festes Natriumhydroxid zugegeben. Das Gemisch wird für weitere zwei Stunden am Rückfluss gehalten, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer weitgehend entfernt und der verbleibende Rückstand zwei Mal aus einem 2:1-Gemisch von Ethanol und DMF umkristallisiert. Das Produkt wird nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum (2 d / 60 °C) in Form eines nahezu farblosen, feinkristallinen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 2.31 g, 58 %.

$T_{\text{zers.}}: >260\text{ °C}$ .



$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  = 2.35 (s, 6H,  $\text{NCCH}_3$ ), 7.91-8.01 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.43 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3\text{ Hz}$ ,  $\text{C3H}$ ,  $\text{C3'H}$ ), 11.60 (s, 2H, OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  = 10.2 ( $\text{NCCH}_3$ ), 119.9 ( $\text{C5}$ ,  $\text{C5'}$ ), 120.0 ( $\text{C3}$ ,  $\text{C3'}$ ), 137.7 ( $\text{C4}$ ,  $\text{C4'}$ ), 153.9 ( $\text{C6}$ ,  $\text{C6'}$ ), 154.1 ( $\text{NCCH}_3$ ), 154.3 ( $\text{C2}$ ,  $\text{C2'}$ ) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3210 bs, 3075 m, 3040 m, 2917 w, 2860 w, 1633 vw, 1568 vs, 1443 s, 1374 w, 1359 m, 1318 w, 1268 w, 1153 vw, 1116 m, 1075 m, 1011 vs, 982 s, 937 vs, 879 vw, 805 vs, 785 m, 747 m, 674 m, 634 m, 597 vw, 421 w.

HRMS-ESI (MeOH):  $m/z$  =

	ber.	gef.
$[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{Na}]^+$	293.1014	293.1009
$[\text{C}_{13}^{13}\text{CH}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{Na}]^+$	294.1048	294.1043
$[\text{C}_{12}^{13}\text{C}_2\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{Na}]^+$	295.1081	295.1076

*Darstellung von 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd (dcaphen) 36*<sup>[117]</sup>

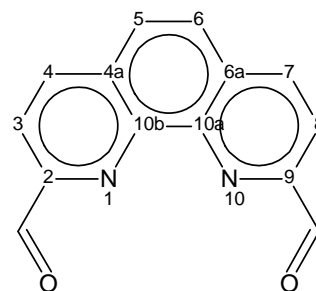
a)

Es werden 10.41 g (50.0 mmol, 1.0 eq) Neocuproin in 200 ml DMSO gelöst und 25.38 g (100.0 mmol, 2.0 eq) Iod hinzugefügt. Die resultierende dunkelbraune Lösung wird ca. 10 min bei RT gerührt bevor 18.40 g (100.0 mmol, 2.0 eq) 2-Iod-2-methylpropan (*t*BuI) zugegeben werden. Abschließend erfolgt die Zugabe von 17.10 g (150.0 mmol, 3.0 eq) Trifluoressigsäure. Das Gemisch wird für 2 h am Rückfluss gehalten und nach Abkühlen auf RT überschüssiges Iod durch die Zugabe einer Natriumthiosulfat-Lösung (20 g in 150 ml H<sub>2</sub>O) vernichtet. Der dabei entstehende dunkle Niederschlag wird abfiltriert, das Produkt durch Zugabe von wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (pH = 5) aus dem Filtrat abgeschieden und fünf Mal mit je 500 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Brine gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende Feststoff wird mit wenig Diethylether gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Das Produkt wird als beige-brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.21 g, 20 %.

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 8.26 (bs, 2H, C5H, C6H), 8.29 (d, 2H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, C3H, C8H), 8.77 (dd, 2H, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, C4H, C7H) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 120.1 (C3, C8), 129.2 (C5, C6), 131.4 (C4a, C6a), 138.3 (C4, C7), 145.2 (C10a, C10b), 152.1 (C2, C9), 193.7 (CO) ppm.

b)<sup>[211]</sup>

Zu einer Suspension von 7.50 g (36.0 mmol, 1.0 eq) Neocuproin in 400 ml Dioxan werden bei RT 19.97 g (180.0 mmol, 5.0 eq) festes Selendioxid zugefügt und das Gemisch anschließend für 5 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird der entstandene Feststoff über einen Glasfilter abgetrennt und drei Mal mit je 50 ml kaltem Diethylether gewaschen. Der resultierende rotbraune Feststoff wird in 300 ml Chloroform aufgenommen, mit 100 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, die Waschlösung drei Mal mit je 50 ml Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 50 ml Brine gewaschen. Die organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt.

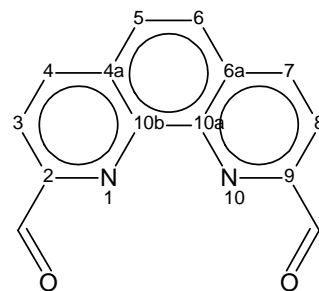


Der verbleibende Feststoff wird aus Aceton umkristallisiert. Das Produkt wird als beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.66 g, 43 %.

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  = 8.18 (s, 2H, C5H, C6H), 8.28 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz, C3H, C8H), 8.69 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz, C4H, C7H), 10.38 (s, 2H, CHO) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  = 119.8 (C3, C8), 128.9 (C5, C6), 131.3 (C4a, C6a), 138.0 (C4, C7), 145.2 (C10a, C10b), 151.9 (C2, C9), 192.8 (CO) ppm.



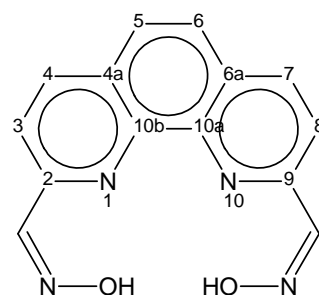
### *Darstellung von 1,10-Phenanthrolin-2,9-bisformyloxim $\text{H}_2$ (bfophen) **37**<sup>[117]</sup>*

Es werden 1.59 g (6.7 mmol, 1.0 eq) 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd **36** in 40 ml Ethanol aufgenommen und auf 60 °C erwärmt. Zu der resultierenden Suspension werden portionsweise 2.41 g (35.0 mmol, 5.0 eq) Hydroxylaminhydrochlorid gegeben, woraufhin sich eine dunkelbraune Lösung bildet. Nach Erwärmen auf 80 °C erfolgt die Zugabe von 1.08 g (27.0 mmol, 4.0 eq) festem NaOH und 6.34 g (80.0 mmol, 12.0 eq) Pyridin. Das Gemisch wird für zwei Stunden am Rückfluss gehalten und nach Abkühlen auf RT der entstandene Feststoff abgetrennt. Dieser wird mit wenig kaltem Wasser (ca. 20 ml) gewaschen und aus einem 1:1-Gemisch aus Wasser und DMSO umkristallisiert. Das Produkt wird als beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.32 g, 73 %.

$^1\text{H-NMR}$  (300.1 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  = 8.04 (s, 2H, C5H, C6H), 8.18 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.3 Hz, C3H, C8H), 8.41 (s, 2H, NCH), 8.51 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.5 Hz, C4H, C7H), 11.96 (s, 2H, OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  = 119.4 (C3, C8), 126.9 (C5, C6), 128.6 (C4a, C6a), 137.0 (C10a, C10b), 144.8 (C4, C7), 149.4 (NCH), 152.3 (C2, C9) ppm.



IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3212 bs, 1761 vw, 1602 m, 1571 s, 1488 m, 1445 s, 1414 s, 1372 m, 1296 s, 1264 m, 1226 w, 1198 vw, 1149 w, 1096 m, 1080 w, 1024 m, 983 vs, 936 s, 864 m, 797 s, 738 m, 674 m, 634 m, 589 m, 567 w, 426 vw.

## Experimenteller Teil

HRMS-ESI (MeOH): m/z =

	ber.	gef.
$[\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2]^-$	265.0726	265.0695
$[\text{C}_{13}^{13}\text{CH}_9\text{N}_4\text{O}_2]^-$	266.0759	266.0732
$[\text{C}_{12}^{13}\text{C}_2\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2]^-$	267.0793	267.0765
$([\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2]\text{Na})^-$	287.0545	287.0542
$([\text{C}_{13}^{13}\text{CH}_8\text{N}_4\text{O}_2]\text{Na})^-$	288.0579	288.0380

### 8.3 Komplexsynthesen

#### *Darstellung von $[Mn^{II}(timp)_2](BF_4)_2$ **40***

Es werden 1.65 g (6.0 mmol, 2.0 eq) Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin **11** und 1.01 g (3.0 mmol, 1.0 eq)  $Mn^{II}(BF_4)_2 \cdot 6 H_2O$  eingewogen, mit 60 ml EtOH versetzt und zum Rückfluss erhitzt. Der resultierenden farblosen Suspension wird in der Siedehitze in 0.1 ml-Schritten Wasser zugesetzt bis eine klare Lösung entsteht, und das Gemisch im Anschluss eine weitere Stunde am Rückfluss gehalten. Durch extrem langsames Abkühlen des Gemisches (mit Ölbad über Nacht) wird eine kleine Menge des Komplexes in Form farbloser Prismen erhalten, wobei die entstehenden Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Der Komplex wird durch Abkühlen der Mutterlauge auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  quantitativ abgeschieden und durch Filtration isoliert. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum wird der Komplex als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 2.33 g, quantitativ.

$T_{\text{zers.}}: >250\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$C_{24}H_{30}B_2F_8MnN_{12}P_2 \cdot 2 H_2O$  (813.101):

ber.:	C 35.45	H 4.21	N 20.67	Mn 6.76
gef.:	C 29.14	H 3.01	N 15.74	Mn

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3419 bs, 3112 m, 2917 w, 2849 vw, 1631 w, 1518 w, 1467 s, 1412 m, 1368 vw, 1336 w, 1287 s, 1139 s, 1061 bs, 945 s, 775 m, 757 m, 693 s, 507 m, 492 s, 416 m, 406 m.

MS-ESI (MeOH):  $m/z$  =

		ber.	gef.
$[C_{24}H_{30}MnN_{12}P_2]^{2+}$	$[Mn^{II}(timp)_2]^{2+}$	301.6	301.8
$[C_{23}^{13}CH_{30}MnN_{12}P_2]^{2+}$		302.1	302.7
$[C_{24}H_{30}BF_4MnN_{12}P_2]^+$	$[Mn^{II}(timp)_2](BF_4)^+$	690.2	690.0
$[C_{23}^{13}CH_3BF_4MnN_{12}P_2]^+$		691.2	691.2

## Experimenteller Teil

HRMS-ESI (MeOH): m/z =

		ber.	gef.
$[\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{MnN}_{12}\text{P}_2]^{2+}$	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{timp})_2]^{2+}$	301.5786	301.5782
$[\text{C}_{23}^{13}\text{CH}_{30}\text{MnN}_{12}\text{P}_2]^{2+}$		302.0803	302.0800
$[\text{C}_{22}^{13}\text{C}_2\text{H}_{30}\text{MnN}_{12}\text{P}_2]^{2+}$		302.5820	302.5820

MS-MALDI: m/z =

		ber.	gef.
$[\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{B}_2\text{F}_8\text{MnN}_6\text{O}_3\text{P}]^+$	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{timp})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{BF}_4)_2^+$	557.1	557.1
$[\text{C}_{11}^{13}\text{CH}_{21}\text{B}_2\text{F}_8\text{MnN}_6\text{O}_3\text{P}]^+$		558.1	558.1

### *Darstellung von $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{htimp})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **41***

Es werden 377.5 mg (3.0 mmol, 1.0 eq)  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 30 ml Acetonitril suspendiert und auf 60 °C erwärmt. Zu dieser Suspension wird eine heiße Lösung von 1.39 g (6.0 mmol, 2.0 eq) Tris(imidazol-2-yl)phosphin **13** in 40 ml eines von Methanol-Acetonitril-Gemisches (1:1) zügig zugespritzt. Die resultierende gelbliche Suspension wird eine weitere Stunde am Rückfluss gehalten und dann auf RT abgekühlt. Eventuell verbleibender oder in kleinen Mengen anfallender Feststoff wird über einen Spritzenfilter (5 µm) abgetrennt und der Komplex nahezu quantitativ durch Abkühlen der Mutterlauge auf -20 °C abgeschieden. Zur weiteren Aufreinigung wird mit wenig eines Methanol-Acetonitril-Gemisches (3:1) im Ultraschallbad gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum und Gefriertrocknung wird der Komplex als farbloses Pulver erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle werden durch Eindiffusion von Diethylether in die Mutterlauge/Waschlösung in Form farbloser Nadeln erhalten.

Ausbeute: 1.68 g, 95 %.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{MnN}_{12}\text{P}_2 \cdot 4\text{MeOH}$  (718.375):

ber.:	C 36.78	H 4.77	N 23.40	Cl 9.87	Mn 7.65
gef.:	C 37.04	H 4.66	N 23.49	Cl 9.76	Mn 7.13

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3421 bs, 3175 bs, 2923 m, 2305 w, 1623 m, 1527 m, 1411 m, 1329 m, 1238 w, 1152 vw, 1101 s, 995 vw, 963 w, 861 vw, 770 s, 704 m, 669 m, 523 m, 485 s.

MS-ESI (MeOH): m/z =

		ber.	gef.
$[\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{MnN}_{12}\text{P}_2]^{2+}$	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{htimp})_2]^{2+}$	259.5	259.7
$[\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ClMnN}_{12}\text{P}_2]^+$	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{htimp})_2](\text{Cl})^+$	554.0	554.0
$[\text{C}_{17}^{13}\text{CH}_{18}\text{ClMnN}_{12}\text{P}_2]^+$		555.0	555.0

HRMS-ESI (MeOH): m/z =

		ber.	gef.
$[\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{MnN}_{12}\text{P}_2]^{2+}$	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{htimp})_2]^{2+}$	259.5317	259.5311
$[\text{C}_{17}^{13}\text{CH}_{18}\text{MnN}_{12}\text{P}_2]^{2+}$		260.0333	260.0328
$[\text{C}_{16}^{13}\text{C}_2\text{H}_{18}\text{MnN}_{12}\text{P}_2]^{2+}$		260.5350	260.5345

MS-MALDI: m/z = Keine zuzuordnenden Signale.

### *Darstellung von $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{MnCl}_4)$ **42***

Es werden 729.6 mg (2.0 mmol, 2.0 eq) Tris(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)phosphin **15** und 197.9 mg (1.0 mmol, 1.0 eq)  $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  eingewogen, mit 15 ml EtOH versetzt und am Rückfluss erhitzt. Der resultierenden farblosen Suspension wird in der Siedehitze ca. 1.5 ml Wasser zugesetzt worauf eine klare Lösung entsteht. Das Gemisch wird im Anschluss eine weitere Stunde am Rückfluss gehalten. Durch extrem langsames Abkühlen des Gemisches (mit Ölbad über Nacht) kann eine kleine Menge des Komplexes in Form farbloser Plättchen erhalten werden, wobei die entstehenden Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Durch Abkühlen der Mutterlauge auf -30 °C wird der Komplex abgeschieden und durch Filtration isoliert. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum wird der Komplex als farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 475 mg, 49 %.

$T_{\text{zers.}}: >280 \text{ °C}$ .

## Experimenteller Teil

$C_{36}H_{66}Cl_4Mn_2N_{12}O_6P_2$  (1076.6211):  $[Mn^{II}(ttmimp)_2](MnCl_4) \cdot 6 H_2O$

ber.: C 40.16      H 6.18      N 15.61      Mn 10.21      Cl 13.17      P 5.75

gef.: C 43.13      H 6.11      N 15.83      Mn 10.43      Cl 12.78      P 5.38

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3436 bs, 2920 s, 2861 m, 1641 w, 1590 s, 1464 s, 1442 s, 1401 vs, 1391 vs, 1365 s, 1292 w, 1204 w, 1136 m, 1089 vw, 1044 w, 995 vw, 881 vw, 786 vs, 730 s, 701 vw, 658 vw, 583 m, 530 m, 464 vs.

HRMS-ESI (MeOH): m/z =

		ber.	gef.
$[C_{36}H_{54}MnN_{12}P_2]^{2+}$	$[Mn^{II}(ttmimp)_2]^{2+}$	385.6720	385.6718
$[C_{35}^{13}CH_{54}MnN_{12}P_2]^{2+}$		386.1736	386.1736
$[C_{34}^{13}C_2H_{54}MnN_{12}P_2]^{2+}$		386.6753	386.6752
$[C_{33}^{13}C_3H_{54}MnN_{12}P_2]^{2+}$		387.1770	387.1763

### *Darstellung von $[Mn^{II}(ttmimp)_2](BF_4)_2$ **43***

Es werden 1.46 g (4.0 mmol, 2.0 eq) Tris(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)phosphin **15** und 673.3 mg (2.0 mmol, 1.0 eq)  $Mn^{II}(BF_4)_2 \cdot 6 H_2O$  eingewogen, mit 40 ml EtOH versetzt und zum Rückfluss erhitzt. Der resultierenden farblosen Suspension wird in der Siedehitze in 0.1 ml-Schritten Wasser zugesetzt bis eine klare Lösung entsteht, und das Gemisch im Anschluss eine weitere Stunde am Rückfluss gehalten. Durch extrem langsames Abkühlen des Gemisches (mit Ölbad über Nacht) wird eine kleine Menge des Komplexes in Form farbloser Prismen erhalten. Die entstehenden Einkristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. Durch Abkühlen der Mutterlauge auf  $-20\text{ }^{\circ}C$  wird der Komplex quantitativ abgeschieden und durch Filtration isoliert. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum wird der Komplex als farbloses Pulver erhalten. Aus der Röntgenstrukturanalyse ergibt sich der begründete Verdacht der Anwesenheit von  $1/3\text{ HCl}$  pro Komplexeinheit. Die Herkunft dieser Verunreinigung bleibt bislang ungeklärt.

Ausbeute: 2.33 g, quantitativ.

$T_{\text{zers.}}$ :  $>280\text{ }^{\circ}C$ .

$C_{108}H_{175}B_6ClF_{24}Mn_3N_{36}P_6O_6$  (2980.721):  $[Mn^{II}(ttmimp)_2](BF_4)_2)_3 \cdot 6 H_2O \cdot HCl$

ber.: C 43.52 H 5.92 N 16.92 Mn 5.53

gef.: C 44.80 H 5.91 N 17.20 Mn 5.70

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3431 bs, 2927 w, 1592 m, 1467 m, 1445 m, 1391 m, 1365 m, 1293 w, 1061 bs, 787 m, 728 m, 585 w, 532 w, 466 s.

MS-ESI (MeOH): m/z =

		ber.	gef.
$[C_{36}H_{54}MnN_{12}P_2]^{2+}$	$[Mn^{II}(ttmimp)_2]^{2+}$	385.7	385.7
$[C_{35}^{13}CH_{54}MnN_{12}P_2]^{2+}$		386.2	386.2
$[C_{34}^{13}C_2H_{54}MnN_{12}P_2]^{2+}$		386.7	386.7
$[C_{36}H_{54}BF_4MnN_{12}P_2]^+$	$[Mn^{II}(ttmimp)_2](BF_4)^+$	858.4	858.3
$[C_{35}^{13}CH_{54}BF_4MnN_{12}P_2]^+$		859.4	859.4
$[C_{34}^{13}CH_{54}BF_4MnN_{12}P_2]^+$		860.4	860.4

HRMS-ESI (MeOH): m/z =

		ber.	gef.
$[C_{36}H_{54}MnN_{12}P_2]^{2+}$	$[Mn^{II}(ttmimp)_2]^{2+}$	385.6720	385.6725
$[C_{35}^{13}CH_{54}MnN_{12}P_2]^{2+}$		386.1736	386.1742
$[C_{34}^{13}C_2H_{54}MnN_{12}P_2]^{2+}$		386.6753	386.6759
$[C_{33}^{13}C_3H_{54}MnN_{12}P_2]^{2+}$		387.1770	387.1775

MS-MALDI: m/z = Keine zuzuordnenden Signale.

#### *Darstellung von $[Mn^{II}(tbimp)_2](BF_4)_2)_6 \cdot 4 EtOH \cdot 7 H_2O$ **44***

Es werden 2.123 g (5.0 mmol, 2.0 eq) Tris(1-methylbenzimidazol-2-yl)phosphin **12** und 841.5 mg (2.5 mmol, 1.0 eq)  $Mn^{II}(BF_4)_2 \cdot 6 H_2O$  eingewogen mit 30 ml EtOH versetzt und zum Rückfluss erhitzt. Der resultierenden nahezu farblosen Suspension werden in der Siedehitze 10 ml Wasser zugesetzt und das Gemisch im Anschluss eine weitere Stunde am Rückfluss gehalten. Die Suspension wird durch eine Umkehrfritte filtriert und weitere zwei Mal mit dem Filtrat heiß extrahiert.

## Experimenteller Teil

Das leicht trübe Filtrat wird zum Sieden erhitzt worauf eine klare Lösung entsteht. Durch extrem langsames Abkühlen auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird eine sehr kleine Menge des Komplexes in Form farbloser für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristallnadeln erhalten. Der unlösliche Feststoff wird im Feinvakuum bei  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  von Lösungsmittelresten befreit und das Produkt als schwach gelbliches Pulver erhalten.

Ausbeute: 2.57 g, 91 %.

$\text{C}_{296}\text{H}_{290}\text{B}_{12}\text{F}_{48}\text{Mn}_6\text{N}_{72}\text{O}_{11}\text{P}_{12}$  (6774.917):

ber.:	C 52.48	H 4.31	N 14.89	Mn 4.87	P 5.49
gef.:	C 52.38	H 4.36	N 15.15	Mn 4.89	P 5.42

IR und Massenspektroskopie entsprechen **45**.

### *Darstellung von $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tbimp})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{MeCN}$ **45***

Es werden 3.40 g (8.0 mmol, 2.0 eq) Tris(1-methylbenzimidazol-2-yl)phosphin **12** und 1.35 g (4.0 mmol, 1.0 eq)  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eingewogen mit 60 ml MeCN versetzt und am Rückfluss erhitzt. Der resultierenden hell orangen Suspension wird in der Siedehitze in 0.1 ml-Schritten Wasser zugesetzt bis eine klare Lösung entsteht, und das Gemisch im Anschluss eine weitere Stunde am Rückfluss gehalten. Durch extrem langsames Abkühlen des Gemisches (mit Ölbad über Nacht) wird eine kleine Menge des Komplexes in Form gelber, kristalliner Bröckchen erhalten, wobei die entstehenden Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Durch Abkühlen der Mutterlauge auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird der Komplex nahezu quantitativ abgeschieden und durch Filtration isoliert. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum wird der Komplex als gelbliches Pulver erhalten.

Ausbeute: 3.96 g, 79 %.

$\text{C}_{56}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{F}_8\text{MnN}_{16}\text{P}_2$  (1241.631):

ber.:	C 54.17	H 4.38	N 18.05	Mn 4.42	P 4.99
gef.:	C 53.74	H 4.48	N 17.32	Mn 4.89	P 4.85



IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3055 w, 2951 w, 1611 w, 1589 w, 1448 s, 1409 s, 1374 m, 1329 s, 1283 m, 1245 w, 1159 vw, 1054 bs, 918 w, 811 s, 743 s, 690 w, 609 w, 582 vw, 553 vw, 537 m, 520 vw, 414 m.

MS-ESI (MeOH): m/z =

		ber.	gef.
$[\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{MnN}_{12}\text{P}_2]^{2+}$	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tbimp})_2]^{2+}$	451.6	451.6
$[\text{C}_{47}^{13}\text{CH}_{42}\text{MnN}_{12}\text{P}_2]^{2+}$		452.1	452.1
$[\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{BF}_4\text{MnN}_{12}\text{P}_2]^+$	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tbimp})_2](\text{BF}_4)^+$	990.3	990.3
$[\text{C}_{47}^{13}\text{CH}_{42}\text{BF}_4\text{MnN}_{12}\text{P}_2]^+$		991.3	991.3

HRMS-ESI (MeOH): m/z =

		ber.	gef.
$[\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{MnN}_{12}\text{P}_2]^{2+}$	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tbimp})_2]^{2+}$	451.6256	451.6250
$[\text{C}_{47}^{13}\text{CH}_{42}\text{MnN}_{12}\text{P}_2]^{2+}$		452.1272	452.1267
$[\text{C}_{46}^{13}\text{C}_2\text{H}_{42}\text{MnN}_{12}\text{P}_2]^{2+}$		451.6289	451.6284
$[\text{C}_{45}^{13}\text{C}_3\text{H}_{42}\text{MnN}_{12}\text{P}_2]^{2+}$		452.1306	452.1300

MS-MALDI: m/z = Keine zuzuordnenden Signale.

### *Darstellung von $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpyp})_2](\text{BF}_4)_2$ **46***

Es werden 795.7 mg (3.0 mmol, 2.0 eq) Trispyridylphosphin **16** und 504.9 mg (1.5 mmol, 1.0 eq)  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  eingewogen, mit 50 ml EtOH versetzt und zum Rückfluss erhitzt. Der resultierenden farblosen Suspension wird in der Siedehitze in 0.1 ml-Schritten Wasser zugesetzt bis eine klare Lösung entsteht, und das Gemisch im Anschluss eine weitere Stunde am Rückfluss gehalten. Durch extrem langsames Abkühlen des Gemisches (mit Ölbad über Nacht) wird der Komplexe in Form gelber Prismen erhalten, wobei die entstehenden Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Durch Abkühlen der Mutterlauge auf 7 °C wird der Komplex quantitativ abgeschieden und durch Filtration isoliert. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum und Gefriertrocknung wird der Komplex als hellgelbes Pulver erhalten.

## Experimenteller Teil

Ausbeute: 1.16 g, 97 %.

$T_{\text{zers.}}: >280\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Rotfärbung).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{F}_8\text{MnN}_6\text{P}_2$  (795.047):

ber.:	C 47.47	H 3.19	N 11.07	Mn 7.24
gef.:	C 47.45	H 3.24	N 11.00	Mn 7.40

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3635 vw, 3553 vw, 3065 vw, 1624 vw, 1582 s, 1460 m, 1426 m, 1282 w, 1237 vw, 1167 w, 1049 bs, 1008 s, 791 w, 762 m, 747 w, 711 vw, 638 vw, 508 s, 495 m, 430 w, 419 w.

MS-ESI (MeOH):  $m/z$  =

		ber.	gef.
$(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{P})^+$	$(\text{tpyp})\text{H}^+$	266.1	266.1
$(\text{C}_{14}^{13}\text{CH}_{13}\text{N}_3\text{P})^+$	$(\text{tpyp})\text{H}^+$	267.1	267.2
$[\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{MnN}_6\text{P}_2]^{2+}$	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpyp})_2]^{2+}$	292.5	292.8
$[\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{MnN}_6\text{P}_2]^{2+}$	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpyp})_2](\text{BF}_4)^+$	672.1	671.8

HRMS-ESI (MeOH):  $m/z$  =

		ber.	gef.
$[\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{MnN}_6\text{P}_2]^{2+}$	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{tpyp})_2]^{2+}$	292.5459	292.5454
$[\text{C}_{29}^{13}\text{CH}_{24}\text{MnN}_6\text{P}_2]^{2+}$		293.0476	293.0470
$[\text{C}_{28}^{13}\text{C}_2\text{H}_{24}\text{MnN}_6\text{P}_2]^{2+}$		293.5493	293.5487
$[\text{C}_{27}^{13}\text{C}_3\text{H}_{24}\text{MnN}_6\text{P}_2]^{2+}$		294.0509	294.0504

MS-MALDI:  $m/z$  = Keine zuzuordnenden Signale.

### *Darstellung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2$ **47***

Es werden 548.5 mg (2.0 mmol, 2.0 eq) Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin **11** und 337.6 mg (1.0 mmol, 1.0 eq)  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eingewogen, mit 40 ml EtOH versetzt und zum Rückfluss erhitzt. Der resultierenden Suspension wird in der Siedehitze in 0.1 ml-Schritten DMSO

zugesetzt bis eine klare gelbliche Lösung entsteht, und das Gemisch im Anschluss eine weitere Stunde am Rückfluss gehalten. Durch extrem langsames Abkühlen des Gemisches (mit Ölbad über Nacht) wird der Komplex in Form roter Nadeln erhalten, wobei die entstehenden Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: 380 mg, 49 %.

$C_{24}H_{30}B_2F_8FeN_{12}P_2$  (777.978):

ber.:	C 37.05	H 3.89	N 21.60	Fe 7.18
gef.:	C 67.57	H 4.44	N 15.7	Fe

MS-ESI (MeOH):  $m/z$  =

		ber.	gef.
$[C_{24}H_{30}BF_4FeN_{12}P_2]^+$	$[Fe^{II}(timp)_2](BF_4)^+$	691.2	693.1
$[C_{24}H_{30}FeN_{12}P_2]^{2+}$	$[Fe^{II}(timp)_2]^{2+}$	302.1	303.8

### *Darstellung von $[Fe^{II}(ttmimp)_2](BF_4)_2$ **48***

Es werden 716.8 mg (2.0 mmol, 2.0 eq) Tris(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)phosphin **15** und 337.6 mg (1.0 mmol, 1.0 eq)  $Fe^{II}(BF_4)_2 \cdot 6 H_2O$  eingewogen, mit 40 ml EtOH versetzt und zum Rückfluss erhitzt. Der resultierenden Suspension wird in der Siedehitze in 0.1 ml-Schritten DMSO zugesetzt bis eine klare Lösung entsteht, und das Gemisch im Anschluss eine weitere Stunde am Rückfluss gehalten. Durch extrem langsames Abkühlen des Gemisches (mit Ölbad über Nacht) wird der Komplex in Form farbloser Prismen erhalten, wobei die entstehenden Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: 445 mg, 47 %.

$C_{36}H_{54}B_2F_8FeN_{12}P_2$  (946.297):

ber.:	C 45.69	H 5.75	N 17.76	Fe 5.90
gef.:	C 44.80	H 5.91	N 17.20	Fe 5.70

## Experimenteller Teil

MS-ESI (MeOH): m/z =

		ber.	gef.
$[\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{BF}_4\text{FeN}_{12}\text{P}_2]^+$	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)^+$	859.4	859.3
$[\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{FeN}_{12}\text{P}_2]^{2+}$	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2]^{2+}$	387.7	386.5

### *Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)_2$ **49***

Es werden 548.5 mg (2.0 mmol, 2.0 eq) Tris(1-methylimidazol-2-yl)phosphin **11** und 340.6 mg (1.0 mmol, 1.0 eq)  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  eingewogen, mit 40 ml EtOH versetzt und zum Rückfluss erhitzt. Der resultierenden Suspension wird in der Siedehitze in 0.1 ml-Schritten Wasser zugesetzt bis eine klare Lösung entsteht, und das Gemisch im Anschluss eine weitere Stunde am Rückfluss gehalten. Durch extrem langsames Abkühlen des Gemisches (mit Ölbad über Nacht) wird der Komplex in Form farbloser Prismen erhalten, wobei die entstehenden Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Durch Abkühlen der Mutterlauge auf 7 °C kann weiterer Komplex abgeschieden und durch Filtration isoliert werden. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum wird der Komplex als nahezu farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 320 mg, 41 %.

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{CoF}_8\text{N}_{12}\text{P}_2$  (781.066):

ber.:	C 36.91	H 3.87	N 21.52	Co 7.55
gef.:	C 33.71	H 3.67	N 19.41	Co 6.66

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3421 bs, 3089 m, 2945 w, 1624 m, 1537 m, 1487 vs, 1410 m, 1348 m, 1296 s, 1169 vs, 1059 bs, 976 w, 764 bm, 712 vs, 625 vw, 573 vw, 540 w, 500 vs.

MS-ESI (MeOH): m/z =

		ber.	gef.
$[\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{BCoF}_4\text{N}_{12}\text{P}_2]^+$	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{timp})_2](\text{BF}_4)^+$	694.2	693.1
$[\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{CoN}_{12}\text{P}_2]^{2+}$	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{timp})_2]^{2+}$	303.6	303.8

### Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)_2$ **50**

Es werden 716.8 mg (2.0 mmol, 2.0 eq) Tris(1,4,5-trimethylimidazol-2-yl)phosphin **15** und 340.6 mg (1.0 mmol, 1.0 eq)  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  eingewogen, mit 40 ml eines 1:1-Gemisches von EtOH und Wasser versetzt und zum Rückfluss erhitzt. Der resultierenden farblosen Suspension wird in der Siedehitze in 0.1 ml-Schritten EtOH zugesetzt bis eine klare Lösung entsteht, und das Gemisch im Anschluss eine weitere Stunde am Rückfluss gehalten. Durch extrem langsames Abkühlen des Gemisches (mit Ölbad über Nacht) wird der Komplex in Form farbloser Prismen erhalten, wobei die entstehenden Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Durch Abkühlen der Mutterlauge auf 7 °C kann weiterer Komplex abgeschieden und durch Filtration isoliert werden. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum wird der Komplex als nahezu farbloses Pulver erhalten.

Ausbeute: 399 mg, 42 %.

$\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{CoF}_8\text{N}_{12}\text{P}_2$  (949.385):

ber.:	C 45.54	H 5.73	N 17.70	Co 6.21
gef.:	C 45.21	H 5.66	N 17.63	Co 6.00 (ø 8 Messungen)

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3425 bs, 2924 m, 2862 w, 1628 vw, 1589 m, 1478 m, 1400 s, 1292 w, 1057 bs, 789 m, 731 w, 712 vs, 586 vw, 532 vw, 463 m.

MS-ESI (MeOH):  $m/z$  =

		ber.	gef.
$[\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{BCoF}_4\text{N}_{12}\text{P}_2]^+$	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2](\text{BF}_4)^+$	862.3	862.3
$[\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{CoN}_{12}\text{P}_2]^{2+}$	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{ttmimp})_2]^{2+}$	387.7	388.0

### Darstellung von $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bpphen})](\text{Cl})$ **51**<sup>[111]</sup>

Es werden 455.5 mg (1.25 mmol, 1.0 eq) 2,9-(2,2'-Bishydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin **22** in 10 ml trockenem Ethanol suspendiert, tropfenweise mit einer ethanolischen Lösung von 100.0 mg (2.5 mmol, 2.0 eq) NaOH versetzt und für 15 min am Rückfluss gehalten.

## Experimenteller Teil

Der resultierenden, nahezu farblosen Lösung werden in der Hitze 612.7 mg (2.5 mmol, 2.0 eq)  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 10 ml Ethanol, zugetropft und das Gemisch für weitere 30 min am Rückfluss gehalten. Abschließend werden 106.0 mg (2.5 mmol, 2.0 eq) festes LiCl zugegeben und das Reaktionsgemisch wird an der Luft für 1 h zum Sieden erhitzt, wobei sich eine dunkelbraune Suspension ergibt. Das Lösungsmittel wird am Feinvakuum weitgehend entfernt und nach Abkühlen 50 ml Wasser zugegeben. Der anfallende Feststoff wird abzentrifugiert, mit zwei Mal mit je 5 ml eiskaltem Ethanol gewaschen. Nach Gefriertrocknung wird der Komplex als dunkelbraunes Pulver erhalten.

Ausbeute: 578 mg, 93%.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3441 \text{ bw}, 3061 \text{ vw}, 1624 \text{ w}, 1597 \text{ s}, 1566 \text{ vs}, 1549 \text{ vs}, 1511 \text{ vs}, 1470 \text{ w}, 1437 \text{ s}, 1410 \text{ m}, 1364 \text{ m}, 1309 \text{ vs}, 1258 \text{ vw}, 1228 \text{ w}, 1212 \text{ m}, 1164 \text{ m}, 1133 \text{ m}, 1045 \text{ vw}, 1014 \text{ w}, 922 \text{ vw}, 860 \text{ s}, 768 \text{ s}, 721 \text{ m}, 677 \text{ m}, 647 \text{ vw}, 625 \text{ m}, 598 \text{ w}, 548 \text{ m}, 462 \text{ vw}, 433 \text{ vw}.$

MS-ESI (MeOH):  $m/z =$

	ber.	gef.
$(\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_2\text{O}_2)^+$	417.0	417.1
$(\text{C}_{23}^{13}\text{CH}_{14}\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}_2\text{O}_2)^+$	418.1	418.2
$(\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{ClMn}^{\text{IV}}\text{N}_2\text{O}_2\text{NaOH})^+$	492.0	492.1
$(\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{ClMn}^{\text{IV}}\text{N}_2\text{O}_2\text{NaOH})^+$	493.0	493.1
$(\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{ClMn}^{\text{III}}\text{N}_2\text{O}_3)\text{H}^+$	499.1	499.1
$(\text{C}_{25}^{13}\text{CH}_{20}\text{ClMn}^{\text{III}}\text{N}_2\text{O}_3)\text{H}^+$	500.1	500.1

### *Darstellung von $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bpphen})](\text{MeOH})_2$ **52***

Zu einer Suspension von 728.8 mg (2.0 mmol, 1.0 eq) 2,9-(2,2'-Bishydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin **22** in 50 ml entgastem Methanol werden unter Rühren 2.244 g (224.4 mg KOH, 4.0 mmol, 2.0 eq) einer 10%igen wässrigen KOH-Lösung getropft. Während der Zugabe entsteht aus der Suspension eine nahezu farblose Lösung des Ligand-Dikaliumsalses. Im Anschluss wird die Lösung 3 h am Rückfluss gehalten, und portionsweise 673.3 mg (2.0 mmol, 1.0 eq)  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in das Reaktionsgemisch gegeben. Die entstehende Suspension eines gelben Feststoffes in leicht gelblicher Lösung wird auf RT abgekühlt, der anfallende Feststoff

abzentrifugiert und mit zwei Mal mit je 10 ml Methanol gewaschen. Nach Gefriertrocknung wird der Komplex als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 953 mg, 98%.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3438 bs, 3053 w, 1598 s, 1553 s, 1510 s, 1496 vs, 1470 m, 1444 s, 1360 w, 1311 m, 1294 m, 1260 w, 1227 w, 1157 w, 1132 w, 1091 vw, 1016 vw, 928 vw, 858 s, 847 m, 761 m, 743 m, 728 m, 650 vw, 608 vw, 525 w, 434 vw.

HRMS-ESI (MeOH): m/z =

	ber.	gef.
(C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> Mn <sup>II</sup> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	417.0436	417.0428
(C <sub>23</sub> <sup>13</sup> CH <sub>14</sub> Mn <sup>II</sup> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	418.0469	418.0464
(C <sub>22</sub> <sup>13</sup> C <sub>2</sub> H <sub>14</sub> Mn <sup>II</sup> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	419.0503	419.0502

### *Darstellung von [Mn<sup>II</sup>(pbipy)<sub>2</sub>] 53*

Zu einer Suspension von 2.98 g (12.0 mmol, 2.0 eq) 6-(2-Hydroxyphenyl)-2,2'-bipyridin H(pbipy) **29** in 50 ml entgastem Methanol werden unter Rühren 2.43 g (24.0 mmol, 4.0 eq) Triethylamin getropft. Im Anschluss werden 2.02 g (6.0 mmol, 1.0 eq) festes Mn<sup>II</sup>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • 6 H<sub>2</sub>O zugegeben und das Gemisch für 2 h am Rückfluss gehalten. Die resultierende Suspension eines gelben Feststoffes in schwach gelblicher Lösung wird auf RT abgekühlt, der anfallende Feststoff abzentrifugiert, mit vier Mal mit je 10 ml Methanol und vier Mal mit je 10 ml Tetrahydrofuran gewaschen. Nach Gefriertrocknung wird der Komplex als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 3.08 g, 93%.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3411 bs, 3061 m, 1595 vs, 1573 s, 1551 w, 1487 w, 1459 vs, 1446 s, 1390 w, 1294 s, 1258 w, 1234 w, 1186 vw, 1160 vw, 1057 bs, 953 vw, 858 m, 824 vw, 783 m, 756 s, 736 w, 705 vw, 654 w, 635 w, 577 w, 534 vw.

## Experimenteller Teil

HRMS-ESI (MeOH): m/z =

	ber.	gef.
$(C_{32}H_{22}Mn^{II}N_4O_2)^+$	549.1123	549.1118
$(C_{31}^{13}CH_{22}Mn^{II}N_4O_2)^+$	550.1157	550.1151
$(C_{30}^{13}C_2H_{22}Mn^{II}N_4O_2)^+$	551.1190	551.1185
$(C_{29}^{13}C_3H_{22}Mn^{II}N_4O_2)^+$	552.1224	552.1218

### *Darstellung von $[Mn^{III}_3(\mu-O)(baobipy)_3(H_2O)_3](BPh_4)$ **54***

Es werden 270.3 mg (1.0 mmol, 1.0 eq) 6,6'-Bisacetyloxim-2,2'-bipyridin **35** in 10 ml MeOH suspendiert, mit 202.4 mg (2.0 mmol, 2.0 eq) Triethylamin und einem Überschuss Natriumtetraphenylborat versetzt und auf 60 °C erwärmt. Zu der resultierenden, leicht gelblichen Suspension wird eine heiße Lösung von 268.1 mg (1.0 mmol, 1.0 eq)  $Mn^{III}(OAc)_3 \cdot 2 H_2O$  in 10 ml MeOH gespritzt. Dabei setzt nahezu sofort eine Verfärbung nach grünlichbraun ein, welche mit fortschreitender Zugabe stetig intensiver wird. Das Gemisch wird im Anschluss weitere 10 min am Rückfluss gehalten und auf RT abgekühlt. Die nun dunkelbraungrüne Suspension über einem grünschwarzen Feststoff wird im Feinvakuum von Lösungsmittel befreit, mit 50 ml Wasser versetzt und ca. 25 Mal mit je 20 ml DCM extrahiert. Die vereinigten intensiv grünen organischen Phasen werden über Molsieb 4Å getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Der dunkelgrüne Feststoff wird zwei Mal in wenig EtOH aufgenommen und im Feinvakuum von Lösungsmittel befreit um azeotrop verbleibende Wasserspuren zu entfernen. Nach Gefriertrocknung wird der Komplex als grünschwarzes Pulver erhalten.

Ausbeute: unbestimmt.

$C_{66}H_{62}BMn_3N_{12}O_{10}$  (1358.899):

ber.:	C 58.33	H 4.60	N 12.37	Mn 12.13
gef.:	C 52.80	H 4.25	N 12.11	Mn 12.11

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3424 bw, 3070 vw, 1594 m, 1547 s, 1477 w, 1425 w, 1368 w, 1259 m, 1195 w, 1149w, 1052 vs, 844 m, 797 m, 770 w, 747 vw, 703 w, 675 m, 638 w, 585 w, 558 w, 525 w, 430 vw, 409 vw.



HRMS-ESI (MeOH): m/z =

		ber.	gef.
$[\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{Mn}_3\text{N}_{12}\text{O}_7]^+$	$[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu\text{-O})(\text{baobipy})_3]^+$	985.0966	985.0951
$[\text{C}_{41}^{13}\text{CH}_{36}\text{Mn}_3\text{N}_{12}\text{O}_7]^+$		986.0999	986.0995
$[\text{C}_{40}^{13}\text{C}_2\text{H}_{36}\text{Mn}_3\text{N}_{12}\text{O}_7]^+$		987.1033	987.1043
$[\text{C}_{39}^{13}\text{C}_3\text{H}_{36}\text{Mn}_3\text{N}_{12}\text{O}_7]^+$		988.1067	988.1075

### Darstellung von $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bfophen})(\text{Py}_2)](\text{BPh}_4)$ **55**

Es werden 266.3 mg (1.0 mmol, 1.0 eq) 1,10-Phenanthrolin-2,9-bisformyloxim **37** in 10 ml Dioxan aufgenommen und mit 158.2 (2.0 mmol, 2.0 eq) Pyridin versetzt. Die resultierende Suspension wird auf 80 °C erwärmt und dazu eine Lösung von 342.2 mg (2.0 mmol, 2.0 eq) Natriumtetraphenylborat in 5 ml Wasser gegeben. Der entstehenden bräunlichen Suspension werden 358.3 (1.0 mmol, 1.0 eq) festes Mangan<sup>III</sup>-acetylacetonat zugefügt und das Gemisch 2 h am Rückfluss gehalten. Die resultierende grünbraune Suspension wird auf RT abgekühlt, der anfallende Feststoff abzentrifugiert und zwei Mal mit je 10 ml Ethanol gewaschen. Nach Gefriertrocknung wird der Komplex als grünschwaches Pulver erhalten.

Versuche die Reaktion in DMSO oder MeOH durchzuführen führten zu bräunlichen Produkten denen gemäß Massenspektroskopie kein Produkt zugeordnet werden konnte.

Ausbeute: unbestimmt.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3450 bw, 3051 vw, 1618 w, 1578 vw, 15367 vs, 1498 w, 1427 vw, 1389 vw, 1339 vw, 1305 vw, 1253 vw, 1141vw, 1120 m, 1059 s, 995 w, 888 w, 871 w, 854 w, 826 m, 733 w, 721 vw, 706 m, 623 m, 588 w, 479 m, 424 vw.

MS-ESI (MeOH): m/z =

		ber.	gef.
$[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{MnN}_4\text{O}_2]^+$	$[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bfophen})]^+$	319.2	320.1
$[\text{C}_{41}^{13}\text{CH}_{36}\text{Mn}_3\text{N}_{12}\text{O}_7]^+$	$[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bfophen})(\text{py})_2]\text{H}^+$	477.4	479.0
$[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}]^-$	$\text{BPh}_4^-$	319.2	319.2

*Darstellung von  $[Mn^{II}(H_2(bfophen))(OAc)(Cl)(DMSO)]$  **56***

Es werden 133.1 mg (0.5 mmol, 1.0 eq) 1,10-Phenanthrolin-2,9-bisformyloxim **37** in 6 ml DMSO aufgenommen und auf 80 °C erwärmt. Dazu wird eine heiße Lösung von 122.5 mg (0.5 mmol, 1.0 eq)  $Mn^{II}(OAc)_2 \cdot 4 H_2O$  in 7 ml DMSO getropft. Die entstehende gelbliche Lösung wird weitere 30 min am Rückfluss gehalten, auf RT abgekühlt, von verbleibenden, ungelösten Resten abzentrifugiert und die Mutterlauge filtriert. Durch Eindiffusion von DCM in die Mutterlauge entstehen nach mehreren Tagen kleinste Mengen gelborangener Kristalle welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: unbestimmt.

$C_{44}H_{40}Mn_3N_6O_{10}$  (977.637):

ber.:	C 43.78	H 3.88	N 11.35
gef.:	C 47.02	H 4.10	N 11.55

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3350 bm, 3040 vw, 2988 vw, 2910 vw, 2449 bw, 1980 vw, 1799 w, 1650 w, 1618 m, 1589 m, 1569 s, 1511 s, 1472 m, 1418 m, 1388 m, 1331 vw, 1297 s, 1211 w, 1143 w, 1120 vw, 1108 vw, 1045 vs, 1014 s, 994 s, 959 m, 928 m, 913 s, 865 s, 823 s, 769 vw, 731 w, 659 m, 650m, 588 m, 567 w, 535 w, 490 w, 414 m.

MS-ESI (MeOH): m/z =

		ber.	gef.
$(C_{14}H_{10}ClMnN_4O_2)^+$	$[Mn^{II}(H_2(bfophen))(Cl)]^+$	356.0	356.3
$(C_{16}H_{13}MnN_4O_4)^+$	$[Mn^{II}(H_2(bfophen))(OAc)]^+$	380.0	380.4

*Darstellung von  $[Mn^{II}_3(NMe-bisq)_2(OAc)_2(MeOH)_2]$  **57***

Es werden 634.7 mg (2.0 mmol, 1.0 eq) *N*-Methyl-2,2'-bischinolin **38** in 20 ml MeOH gelöst und auf 60 °C erwärmt. Zu der nahezu farblosen Lösung des Liganden wird eine heiße Lösung von 735.3 mg (3.0 mmol, 1.5 eq)  $Mn^{II}(OAc)_2 \cdot 4 H_2O$  in 40 ml MeOH zügig zugespritzt, wobei nahezu sofort die Bildung eines gelborangen Feststoffes erfolgt. Das Gemisch wird zur

Vervollständigung der Reaktion weitere 2 h am Rückfluss gehalten, der Feststoff nach Abkühlen auf RT abgetrennt und mit wenig kaltem MeOH gewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum wird der Komplex als oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 935 mg, 93 %.

$T_{\text{zers.}}$ : 285 °C.

$\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{Mn}_3\text{N}_6\text{O}_{10}$  (977.637):

ber.:	C 54.06	H 4.12	N 8.60	Mn 16.86
gef.:	C 51.14	H 3.90	N 8.48	Mn 15.47

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2912 m, 2858 w, 1589 s, 1441 s, 1418 m, 1397 s, 1362 m, 1293 w, 1211 vw, 1134 w, 1036 vw, 998 vw, 971 vw, 788 s, 727 m, 586 w, 568 w, 528 w, 464 s, 435 m.

MS-ESI (MeOH):  $m/z$  =

		ber.	gef.
$(\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2)^+$	$(\text{HNMe-bisq})^+$	318.1	318.3
$[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{MnN}_3\text{O}_2]^+$	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{NMe-bisq})]^+$	370.0	370.2
$[\text{C}_{18}^{13}\text{CH}_{13}\text{MnN}_3\text{O}_2]^+$		371.0	371.2
$[\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{MnN}_3\text{O}_3]^+$	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{NMe-bisq})(\text{MeOH})]^+$	402.1	402.8

MS-MALDI:  $m/z$  =

		ber.	gef.
$[\text{C}_{40}\text{H}_{29}\text{Mn}_3\text{N}_6\text{O}_6]^+$	$[\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{NMe-bisq})_2(\text{OAc})]^+$	854.0	854.1
$[\text{C}_{39}^{13}\text{CH}_{29}\text{Mn}_3\text{N}_6\text{O}_6]^+$		855.0	855.1
$[\text{C}_{38}^{13}\text{C}_2\text{H}_{29}\text{Mn}_3\text{N}_6\text{O}_6]^+$		856.0	856.1

### *Darstellung von $[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{NMe-bisq})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ **58***

Es werden 634.7 mg (2.0 mmol, 1.0 eq) *N*-Methyl-2,2'-bischinolin **38** in 30 ml MeOH gelöst, mit ca. 1 ml konz.  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  versetzt und zum Rückfluss erhitzt. Zu der leicht gelblichen Lösung des Liganden wird eine heiße Lösung von 490.2 mg (2 mmol, 1.0 eq)  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 60 ml MeOH zügig zugespritzt.

## Experimenteller Teil

Dabei nimmt das Gemisch nahezu sofort eine dunkel orange Färbung an und es erfolgt die Bildung eines gelborangen Feststoffes. Das Gemisch wird zur Vervollständigung der Reaktion weitere 2 h am Rückfluss gehalten, zum vollständigen Ausfällen auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, der Feststoff abgetrennt und mit wenig kaltem MeOH gewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum wird der Komplex als oranges Pulver erhalten.

Ausbeute: 570 mg, 73 %.

$T_m$ :  $>400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_6$  (776.558):

ber.:	C 58.77	H 3.89	N 10.82	Mn 14.15
gef.:	C 58.60	H 3.85	N 10.70	Mn 14.30

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3622 w, 2888 w, 1612 w, 1584 w, 1558 m, 1501 m, 1472 s, 1433 s, 1382 m, 1357 m, 1334 s, 1288 w, 1242 w, 1218 vw, 1178 vw, 1160 vw, 1122 m, 1098 s, 1053 w, 944 vw, 861 w, 823 s, 796 w, 749 m, 739 s, 649 vw, 589 w, 579 w, 538 vw, 508 w.

MS-ESI (MeOH):  $m/z$  =

		ber.	gef.
$(\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2)^+$	$(\text{HNMe-bisq})^+$	318.1	318.4
$(\text{C}_{18}^{13}\text{CH}_{16}\text{N}_3\text{O}_2)^+$		319.1	319.5
$[\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{MnN}_3\text{O}_2]^+$	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{NMe-bisq})]^+$	370.0	370.4
$[\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{MnN}_3\text{O}_3]^+$	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{NMe-bisq})(\text{H}_2\text{O})]^+$	388.1	388.7
$[\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_4]^+$	$[\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{NMe-bisq})_2]^+$	740.1	740.7

MS-MALDI:  $m/z$  = Keine zuzuordnenden Signale.

### *Darstellung von $[\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{NBu-bisq})_2(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2]$ **59***

Es werden 718.8 mg (2.0 mmol, 1.0 eq) *N*-Butyl-2,2'-bischinolin **39** in 20 ml MeOH gelöst und auf  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Zu der nahezu farblosen Lösung des Liganden wird eine heiße Lösung von 735.3 mg (3.0 mmol, 1.5 eq)  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 40 ml MeOH zügig zugespritzt, wobei

nahezu sofort die Bildung eines gelborangen Feststoffes erfolgt. Das Gemisch wird zur Vervollständigung der Reaktion weitere 2 h am Rückfluss gehalten, der Feststoff nach Abkühlen auf RT abgetrennt und mit wenig kaltem MeOH gewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum wird der Komplex als oranger Festsstoff erhalten. Durch Auflösen des Pulvers in THF und Eindiffusion von MeOH können für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, orangerote Einkristalle gewonnen werden.

Ausbeute: 999 mg, 94 %.

$T_{\text{zers.}}: >250\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{Mn}_3\text{N}_6\text{O}_{10}$  (1089.850):

ber.:	C 57.31	H 5.18	N 7.71	Mn 15.12
gef.:	C 56.41	H 5.19	N 7.70	Mn 15.66

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2912 m, 2858 w, 1589 s, 1441 s, 1418 m, 1397 s, 1362 m, 1293 w, 1211 vw, 1134 w, 1036 vw, 998 vw, 971 vw, 788 s, 727 m, 586 w, 568 w, 528 w, 464 s, 435 m.

MS-ESI (MeOH):  $m/z$  =

		ber.	gef.
$(\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_2)^+$	$(\text{HNBu-bisq})^+$	360.2	360.3
$(\text{C}_{21}^{13}\text{CH}_{22}\text{N}_3\text{O}_2)^+$		361.2	361.3
$(\text{C}_{20}^{13}\text{C}_2\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_2)^+$		362.2	362.4
$[\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{MnN}_3\text{O}_2]^+$	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{NBu-bisq})]^+$	412.1	412.2
$[\text{C}_{21}^{13}\text{CH}_{19}\text{MnN}_3\text{O}_2]^+$		413.1	413.2
$[\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{MnN}_6\text{O}_4]^+$	$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{NBu-bisq})_2]^+$	771.3	771.1
$[\text{C}_{43}^{13}\text{CH}_{40}\text{MnN}_6\text{O}_4]^+$		772.3	772.2
$[\text{C}_{42}^{13}\text{C}_2\text{H}_{40}\text{MnN}_6\text{O}_4]^+$		773.3	772.2

MS-MALDI:  $m/z$  =

		ber.	gef.
$[\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{Mn}_3\text{N}_6\text{O}_6]^+$	$[\text{Mn}^{\text{II}}_3(\text{NBu-bisq})_2(\text{OAc})]^+$	938.1	938.0
$[\text{C}_{45}^{13}\text{CH}_{41}\text{Mn}_3\text{N}_6\text{O}_6]^+$		939.1	939.1
$[\text{C}_{44}^{13}\text{C}_2\text{H}_{41}\text{Mn}_3\text{N}_6\text{O}_6]^+$		940.1	940.1

*Darstellung von  $[Mn^{II}_2(NBu-bisq)_2(H_2O)_2]$  **60***

Es werden 718.8 mg (2.0 mmol, 1.0 eq) *N*-Butyl-2,2'-bischinolin **39** in 30 ml EtOH gelöst, mit ca. 1 ml konz.  $NH_{3(aq)}$  versetzt und zum Rückfluss erhitzt. Zu der leicht gelblichen Lösung des Liganden wird eine heiße Lösung von 490.2 mg (2 mmol, 1.0 eq)  $Mn^{II}(OAc)_2 \cdot 4 H_2O$  in 60 ml EtOH zügig zugespritzt, wobei das Gemisch nahezu sofort eine dunkel orange Färbung annimmt. Im Verlauf der nächsten 30 min erfolgt die Bildung eines gelborangen Feststoffes. Das Gemisch wird zur Vervollständigung der Reaktion weitere 2 h am Rückfluss gehalten, zum vollständigen Ausfällen auf  $-20\text{ }^{\circ}C$  abgekühlt, der Feststoff abgetrennt und mit wenig kaltem EtOH gewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum wird der Komplex als oranger, feinkristalliner Festsstoff erhalten. Durch extrem langsames Abkühlen der heiß gesättigten Mutterlauge oder durch Auflösen des Pulvers in Dichlorethan und Eindiffusion von EtOH konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewonnen werden.

Ausbeute: 819 mg, 94 %.

$T_{zers.}$ :  $>230\text{ }^{\circ}C$ .

$C_{44}H_{42}Mn_2N_6O_6$  (860.717):

ber.:	C 61.40	H 4.92	N 9.76	Mn 12.77
gef.:	C 61.30	H 4.92	N 9.70	Mn 13.00

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 2928 m, 2858 w, 1640 w, 1613 w, 1586 m, 1555 s, 1495 s, 1443 s, 1383 m, 1333 m, 1301 m, 1199 w, 1153 vw, 1130 vw, 1097 m, 1025 s, 997 s, 965 s, 859 vw, 817 m, 787 vw, 749 m, 732 m, 705 w, 663 vw, 645 w, 590 w, 560 m, 512 vw.

MS-ESI (MeOH):  $m/z$  =

		ber.	gef.
$(C_{22}H_{22}N_3O_2)^+$	$(HNBu-bisq)^+$	360.2	360.4
$(C_{21}^{13}CH_{22}N_3O_2)^+$		361.2	361.4
$[C_{22}H_{19}MnN_3O_2]^+$	$[Mn^{II}(NBu-bisq)]^+$	412.1	412.2
$[C_{21}^{13}CH_{19}MnN_3O_2]^+$		413.1	413.3

MS-MALDI:  $m/z$  = Keine zuzuordnenden Signale.

### Darstellung von $[Mn^{III}(NMe-bisq)]BF_4$ **61**

Es werden 634.7 mg (2.0 mmol, 1.0 eq) *N*-Methyl-2,2'-bischinolin **38** in 30 ml MeOH gelöst, zum Rückfluss erhitzt und mit 536.2 mg (2.0 mmol, 1.0 eq)  $Mn^{III}(OAc)_3 \cdot 2 H_2O$  versetzt. Zu der sich bildenden dunkelbraunen Lösung wird eine Lösung von 329.4 mg (3.0 mmol, 1.5 eq)  $NaBF_4$  in 10 ml MeOH gespritzt, wodurch sofort die Bildung eines dunklen Feststoffes erfolgt. Das Gemisch wird zur Vervollständigung der Reaktion weitere 2 h am Rückfluss gehalten auf RT abgekühlt, der Feststoff abgetrennt und mit wenig kaltem MeOH gewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum und Gefriertrocknung wird der Komplex als dunkelgrünes Pulver erhalten.

Ausbeute: 632 mg, 69 %.

$C_{19}H_{13}BF_4Mn_2N_3O_2$  (457.068):

ber.:	C 49.93	H 2.87	N 9.19	Mn 12.02
gef.:	C 54.10	H 3.40	N 9.04	Mn 12.40

MS-ESI (MeOH):  $m/z$  =

		ber.	gef.
$[C_{19}H_{13}BF_4Mn_2N_3O_2]^+$	$[Mn^{III}(NMe-bisq)]^+$	370.0	370.1

### Darstellung von $[Mn^{III}(NBu-bisq)]BF_4$ **62**

Es werden 718.8 mg (2.0 mmol, 1.0 eq) *N*-Methyl-2,2'-bischinolin **39** in 30 ml MeOH gelöst, zum Rückfluss erhitzt und mit 536.2 mg (2.0 mmol, 1.0 eq)  $Mn^{III}(OAc)_3 \cdot 2 H_2O$  versetzt. Zu der sich bildenden dunkelbraunen Lösung wird eine Lösung von 329.4 mg (3.0 mmol, 1.5 eq)  $NaBF_4$  in 10 ml MeOH gespritzt, wodurch sofort die Bildung eines dunklen Feststoffes erfolgt. Das Gemisch wird zur Vervollständigung der Reaktion weitere 2 h am Rückfluss gehalten auf RT abgekühlt, der Feststoff abgetrennt und mit wenig kaltem MeOH gewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste im Feinvakuum und Gefriertrocknung wird der Komplex als dunkelgrünes Pulver erhalten.

## Experimenteller Teil

Ausbeute: 714 mg, 72 %.

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{BF}_4\text{Mn}_2\text{N}_3\text{O}_2$  (499.148):

ber.: C 52.94 H 3.84 N 8.42 Mn 11.01

gef.: C 55.20 H 4.48 N 7.99 Mn 10.80

MS-ESI (MeOH):  $m/z$  =

		ber.	gef.
$[\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{BF}_4\text{Mn}_2\text{N}_3\text{O}_2]^+$	$[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{NBu-bisq})]^+$	412.1	412.1



---

## 9. Kristallografischer Appendix

---

### 9.1 Allgemeines

Die den Kristallstrukturanalysen dieser Arbeit zugrunde liegenden Messungen wurden auf Flächendetektordiffraktometersystemen des Typs IPDS-I oder IPDS-II der Firma STOE durchgeführt. Die Geräte wurden von der zentralen Serviceabteilung für Röntgenstrukturanalyse des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg bereitgestellt und von *Dr. KLAUS HARMS* oder *Frau G. GEISSELER* bedient. Eine Mo-Anode mit nachgeschaltetem Graphitmonochromator (Mo-K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.073$  pm) wurde als Strahlungsquelle verwendet. Die Kristalle wurden unter Mineral- oder Perfluoretheröl ausgewählt und mit wenig Öl auf dem Goniometerkopf befestigt und bei üblicherweise 193(2) K vermessen. Die Datensammlung, -verfeinerung und -reduktion erfolgte mit den Programmen STOE WinXpose (X-Area), STOE WinCell (X-Area) und STOE WinIntegrate (X-Area).

Die Lösung der Kristallstruktur von erfolgte durch *Dr. KLAUS HARMS* mit Hilfe von Direkten Methoden oder nach der Patterson-Methode mit anschließenden Differenzfouriersynthesen sowie einer Optimierung der Atomparameter durch die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_0^2$  für die gesamte Matrix.

Die ermittelten Gütewerte ergeben sich damit gemäß:

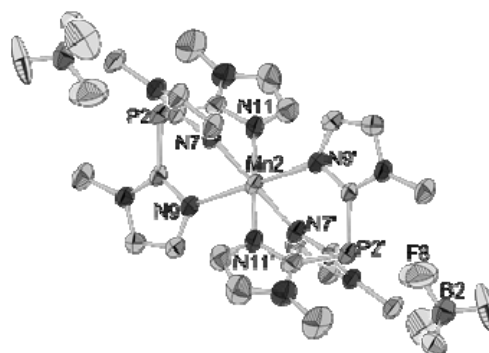
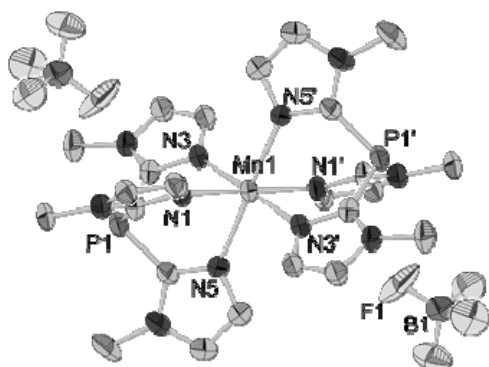
$$R_1 = \frac{\sum \|F_0\| - \|F_c\|}{\sum \|F_0\|}; \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}}$$

Abgesehen von den Wasserstoffatomen wurden die Lagen aller Atome generell anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome, die an strukturausbildenden Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Lagen aller übrigen Wasserstoffatome wurden für idealisierte Lagen berechnet und isotrop verfeinert. Die Abbildungen der Kristallstrukturen im Kristall wurden mit dem Programm Diamond 3.11 erstellt.<sup>[212]</sup>

## 9.2 Kristallstrukturen selbst synthetisierter Verbindungen

Im Folgenden werden die experimentellen Details der in der Arbeit vorgestellten Kristallstrukturanalysen aufgeführt. Dabei werden sowohl Angaben zu den Kristalleigenschaften als auch zur Strukturverfeinerung gemacht. Für jede charakterisierte Verbindung sind die Lagen der Atome sowie deren isotrope Auslenkungsfaktoren angegeben.

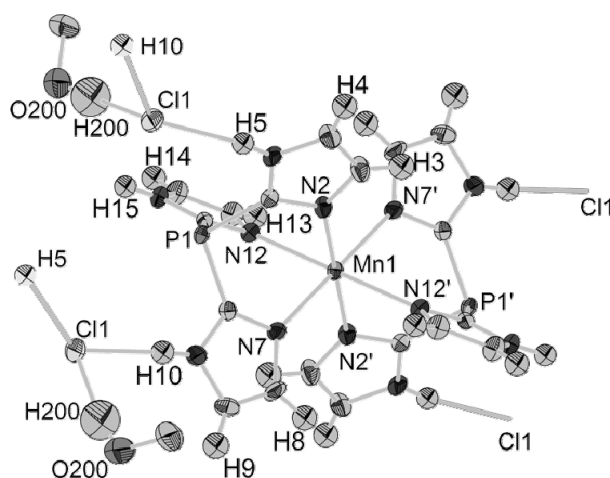
### *[MnII(timp)2](BF4)2 • 2 H2O* 40



Name der Messung	sk_20b1 (SK20-JDK62)
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.16 x 0.12 x 0.11 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ Z = 2
Zellkonstanten	a = 11.854(2) Å                      α = 76.356(18)° b = 12.751(3) Å                      β = 86.504(18)° c = 12.839(3) Å                      γ = 87.819(17)°
Volumen	1881.8(7) Å <sup>3</sup>
Bestimmung der Zelle	4014 Reflexe mit θ zwischen 1.6 und 44.2°
Empirische Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> Mn N <sub>12</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht	813.13
Dichte (berechnet)	1.435 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.517 mm <sup>-1</sup>
F(000)	830
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	27512
Anzahl unabhängiger Reflexe	27523 [R(int) = 0.0000]
Vollständigkeit bis θ = 25.00°	99.9 %
Beobachtete Reflexe	11516[I > 2σ(I)]
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	27523
Absorptionskorrektur	Integration
Max. / min. Transmission	0.9756 / 0.9289

Restelektronendichte max./min.	0.676 / -0.288 e·Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	Für ideale Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.1, STOE IPDS-II Software
Reflexe / restraints / Parameter	27523 / 153 / 558
Gütefaktor (GooF) gegen F <sup>2</sup>	0.758
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1114
R-Wert [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0544

*[Mn<sup>II</sup>(htimp)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> • 4 MeOH* **41**

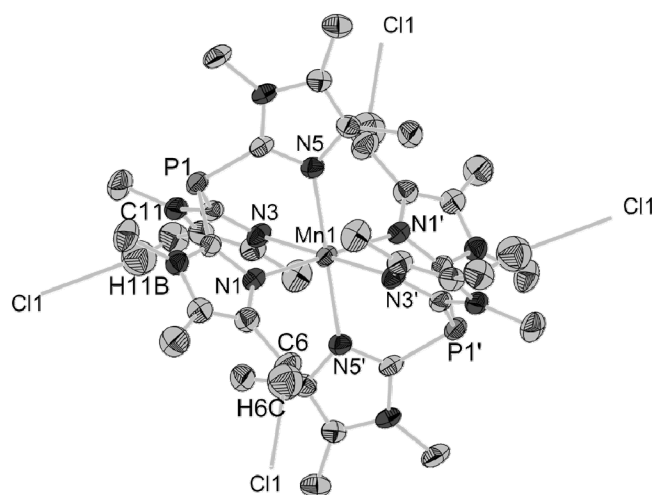


Name der Messung	jdk81_01 (JDK81)
Habitus, Farbe	Nadel, farblos
Kristallgröße	0.42 x 0.18 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c      Z = 2
Zellkonstanten	a = 7.5905(7) Å      α = 90° b = 10.4488(13) Å      β = 95.730(13) ° c = 21.392(2) Å      γ = 90°
Volumen	1688.2(3) Å <sup>3</sup>
Bestimmung der Zelle	4045 Reflexe mit θ zwischen 2.7 und 25°
Empirische Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> Mn N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht	718.39
Dichte (berechnet)	1.413 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.691 mm <sup>-1</sup>
F(000)	742
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	10416
Anzahl unabhängiger Reflexe	110421 [R(int) = 0.0000]
	Data not merged, twin refinement ("HKLF 5")
Vollständigkeit bis θ = 24.99°	94.2 %
Beobachtete Reflexe	8768 [I>2σ(I)]

## Kristallografischer Appendix

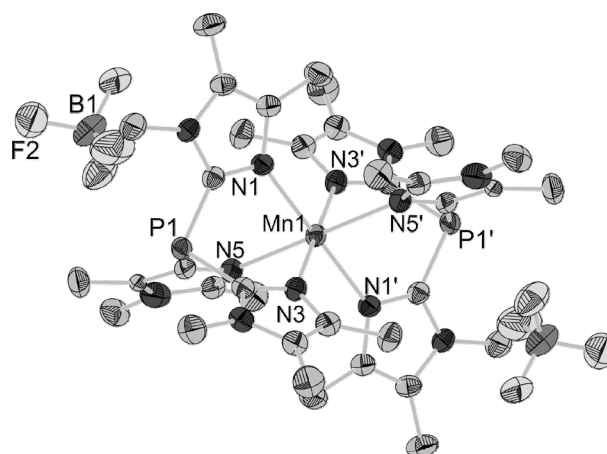
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	10421
Absorptionskorrektur	Integration
Max. / min. Transmission	0.9468 / 0.8849
Restelektronendichte max./min.	0.721 / -0.374 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	Für ideale Geometrie berechnet (riding model)
Verwendete Programme	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.1, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	10421 / 0 / 199
Gütefaktor (GooF) gegen F <sup>2</sup>	1.013
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1340
R-Wert [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0483

### [Mn(ttmimp)<sub>2</sub>](MnCl<sub>4</sub>) • 6 H<sub>2</sub>O 42



Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$	99.9 %
Beobachtete Reflexe	2653 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	4544
Absorptionskorrektur	Integration
Max. / min. Transmission	0.9642 / 0.8626
Restelektronendichte max./min.	1.009 / -1.017 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$
Strukturlösung	Direkte Methoden / Differenzfourierkarte
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$
Behandlung der Protonen	Für ideale Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.1, STOE IPDS-I/II Software
Reflexe / restraints / Parameter	4544 / 1 / 317
Gütefaktor (GooF) gegen $F^2$	0.871
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.1451$
R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0511$

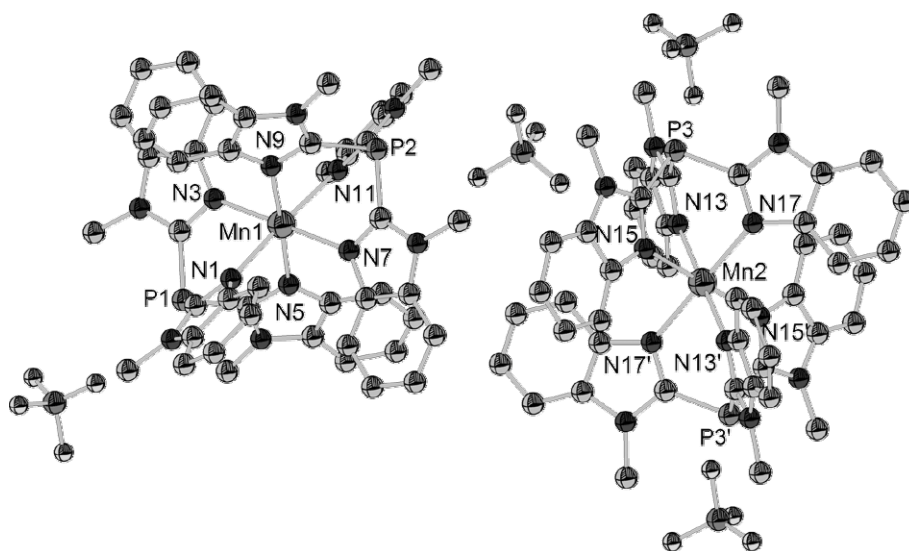
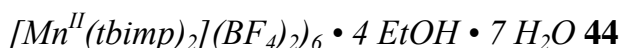
***[Mn(ttmimp)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O · HCl 43***



Name der Messung	jdk67 (JDK67)
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.56 x 0.45 x 0.36 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$ $Z = 9$
Zellkonstanten	$a = 27.6443(12) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 27.6443(12) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 15.7825(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$
Volumen	10445.2(7) $\text{\AA}^3$
Bestimmung der Zelle	7998 Reflexe mit $\theta$ zwischen $2$ und $26^\circ$
Empirische Summenformel	$C_{36} H_{58} B_2 Cl_{0.33} F_8 Mn N_{12} O_2 P_2$
Molekulargewicht	993.26
Dichte (berechnet)	1.421 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.452 mm <sup>-1</sup>
F(000)	4650

Strukturlösung und Verfeinerung:

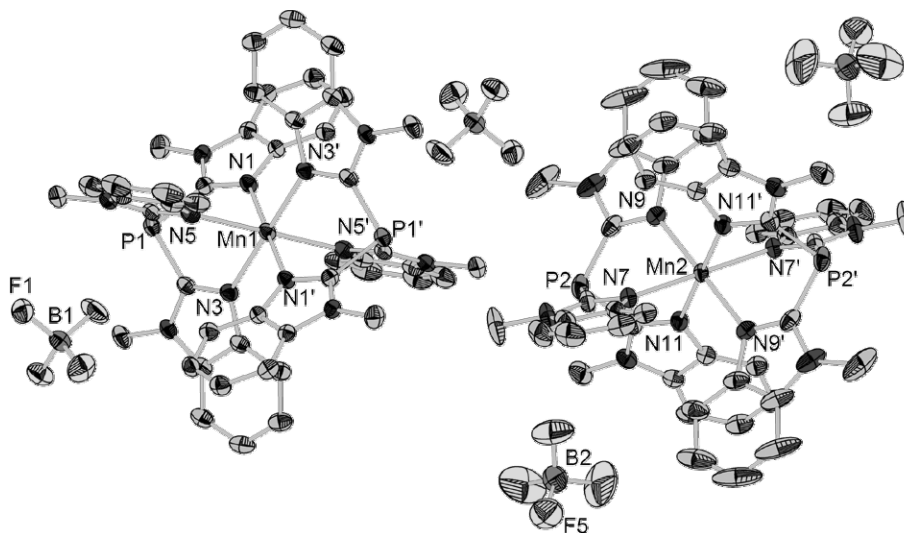
Anzahl der Reflexe	23713
Anzahl unabhängiger Reflexe	4087 [R(int) = 0.0516]
Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$	99.9 %
Beobachtete Reflexe	3269 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	4087
Absorptionskorrektur	Keine
Restelektronendichte max./min.	0.660 / -0.573 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$
Behandlung der Protonen	Für ideale Geometrie berechnet (riding)
Verwendete Programme	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.1, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	4087 / 43 / 346
Gütefaktor (GooF) gegen $F^2$	1.077
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.1276$
R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0407$



Name der Messung	jdk60 (JDK60)
Habitus, Farbe	Nadel, farblos
Kristallgröße	0.30 x 0.06 x 0.03 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ $Z = 2$
Zellkonstanten	$a = 12.2404(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 32.7375(18) \text{ \AA}$ $\beta = 104.528(6)^\circ$ $c = 20.2611(18) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	7859.4(10) $\text{\AA}^3$
Bestimmung der Zelle	10487 Reflexe mit $\theta$ zwischen $1.6$ und $24.6^\circ$
Empirische Summenformel	$C_{148} H_{145} B_6 F_{24} Mn_3 N_{36} O_{5.50} P_6$
Molekulargewicht	3387.50
Dichte (berechnet)	1.431 Mg/m <sup>3</sup>

Absorptionskoeffizient	0.394 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3480
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	44216
Anzahl unabhängiger Reflexe	13847 [R(int) = 0.1378]
Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$	99.9 %
Beobachtete Reflexe	4853 [I > 2 $\sigma$ (I)]
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	13847
Absorptionskorrektur	Integration
Max. / min. Transmission	0.9917 / 0.9516
Restelektronendichte max./min.	0.411 / -0.239 e $\cdot$ Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	Für ideale Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.1, STOE IPDS-II Software
Reflexe / restraints / Parameter	13847 / 66 / 1094
Gütefaktor (GooF) gegen F <sup>2</sup>	0.731
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0879
R-Wert [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0517

*[Mn<sup>II</sup>(tbimp)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • 4 MeCN **45***



Name der Messung	jdk60c (JDK60c)		
Habitus, Farbe	Brocken, hellgelb		
Kristallgröße	0.45 x 0.36 x 0.24 mm <sup>3</sup>		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n                      Z = 4		
Zellkonstanten	a = 20.0009(14) Å	α = 90°	
	b = 12.1862(6) Å	β = 105.659(7)°	
	c = 25.1529(13) Å	γ = 90°	
Volumen	5903.1(6) Å <sup>3</sup>		

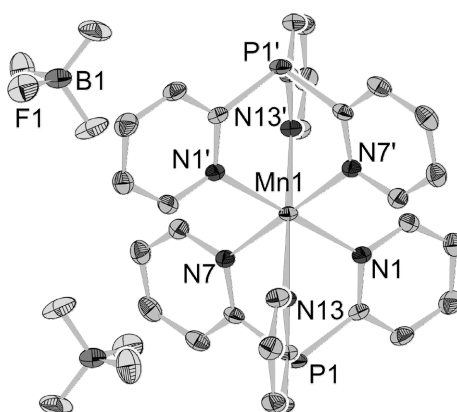
## Kristallografischer Appendix

Bestimmung der Zelle	7998 Reflexe mit $\theta$ zwischen 2 und 50°
Empirische Summenformel	C <sub>56</sub> H <sub>54</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> Mn N <sub>16</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht	1241.65
Dichte (berechnet)	1.397 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.356 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2556

### Strukturlösung und Verfeinerung:

Anzahl der Reflexe	52826
Anzahl unabhängiger Reflexe	10284 [R(int) = 0.0541]
Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$	98.8 %
Beobachtete Reflexe	6145 [I > 2 $\sigma$ (I)]
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	10284
Absorptionskorrektur	Empirisch
Max. / min. Transmission	0.9194 / 0.8562
Restelektronendichte max./min.	0.282 / -0.288 e·Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	Direkte Methoden / Differenzfourierkarte
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	In Differenzfourierkarte lokalisiert
Verwendete Programme	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.1, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	10284 / 0 / 803
Gütefaktor (GooF) gegen F <sup>2</sup>	0.788
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0786
R-Wert [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0371

### [Mn<sup>II</sup>(tpyp)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • H<sub>2</sub>O **46**

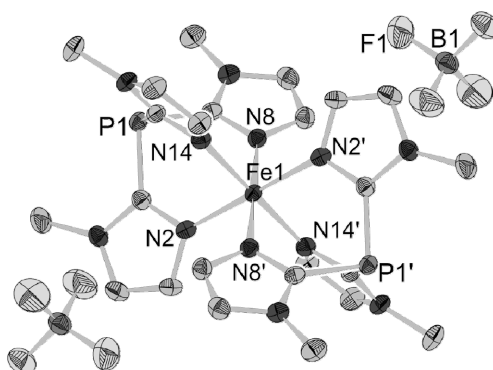


Name der Messung	jdk76_01 (JDK76)
Habitus, Farbe	Prisma, gelb
Kristallgröße	0.21 x 0.15 x 0.12 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I 2/a                      Z = 4
Zellkonstanten	a = 16.8264(17) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 9.8615(7) Å $\beta = 100.083(12)^\circ$ c = 20.016(2) Å $\gamma = 120^\circ$



Volumen	3270.0(5) Å <sup>3</sup>
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit $\theta$ zwischen 2 und 25°
Empirische Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> Mn N <sub>6</sub> O P <sub>2</sub>
Molekulargewicht	777.07
Dichte (berechnet)	1.578 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.584 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1572
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	13255
Anzahl unabhängiger Reflexe	2885 [R(int) = 0.0346]
Vollständigkeit bis $\theta = 24.99^\circ$	100.0 %
Beobachtete Reflexe	2155 [I > 2 $\sigma$ (I)]
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	2885
Absorptionskorrektur	Gauss
Max. / min. Transmission	0.9395 / 0.9123
Restelektronendichte max./min.	0.338 / -0.598 e·Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	Für ideale Geometrie berechnet und verfeinert
Verwendete Programme	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.1, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	2885 / 49 / 265
Gütefaktor (GooF) gegen F <sup>2</sup>	0.914
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0789
R-Wert [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0307

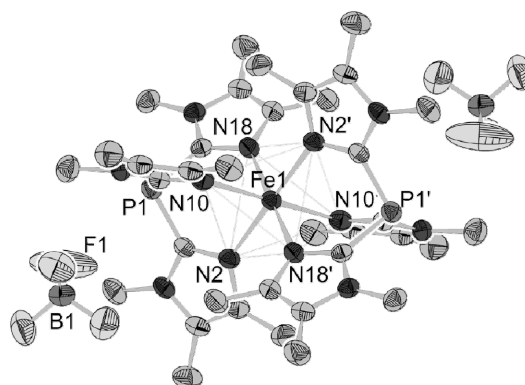
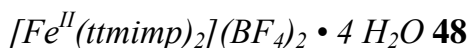
*[Fe<sup>II</sup>(timp)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • 2 H<sub>2</sub>O 47*



Name der Messung	jdk73_01 (JDK73)		
Habitus, Farbe	Nadel, rot		
Kristallgröße	0.57 x 0.11 x 0.08 mm <sup>3</sup>		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	P $\bar{1}$ Z = 1		
Zellkonstanten	a = 7.8104(10) Å	$\alpha$ = 111.274(14)°	
	b = 10.2931(12) Å	$\beta$ = 91.297(15)°	
	c = 11.7494(14) Å	$\gamma$ = 105.600(14)°	

## Kristallografischer Appendix

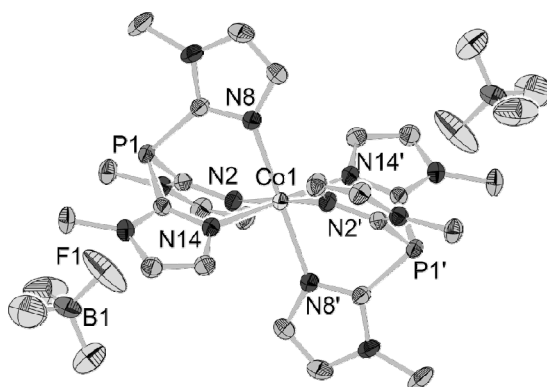
Volumen	840.14(18) Å <sup>3</sup>
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit $\theta$ zwischen 1.9 und 26°
Empirische Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> Fe N <sub>12</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht	814.04
Dichte (berechnet)	1.609 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.635 mm <sup>-1</sup>
F(000)	416
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	7652
Anzahl unabhängiger Reflexe	2786 [R(int) = 0.0428]
Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$	93.9 %
Beobachtete Reflexe	2447 [I > 2 $\sigma$ (I)]
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	2786
Absorptionskorrektur	Gauss
Max. / min. Transmission	0.9529 / 0.811
Restelektronendichte max./min.	0.429 / -0.478 e•Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	Für ideale Geometrie berechnet (riding model)
Verwendete Programme	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.1, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	2786 / 0 / 236
Gütefaktor (GooF) gegen F <sup>2</sup>	1.048
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1059
R-Wert [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0367



Name der Messung	jdk74_1 (JDK74)		
Habitus, Farbe	Prisma, farblos		
Kristallgröße	0.24 x 0.20 x 0.18 mm <sup>3</sup>		
Kristallsystem	trigonal		
Raumgruppe	Z $\bar{3}$ Z = 9		
Zellkonstanten	a = 29.1241(17) Å	$\alpha$ = 90°	
	b = 29.1241(17) Å	$\beta$ = 90°	
	c = 14.8757(11) Å	$\gamma$ = 120°	

Volumen	10927.3(12) Å <sup>3</sup>
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit $\theta$ zwischen 2.2 und 25°
Empirische Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> Fe N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht	1018.39
Dichte (berechnet)	1.393 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.457 mm <sup>-1</sup>
F(000)	4788
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	17671
Anzahl unabhängiger Reflexe	4270 [R(int) = 0.0944]
Vollständigkeit bis $\theta = 24.99^\circ$	100.0 %
Beobachtete Reflexe	2318 [I > 2 $\sigma$ (I)]
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	4270
Absorptionskorrektur	Gauss
Max. / min. Transmission	0.9328 / 0.9154
Restelektronendichte max./min.	0.369 / -0.248 e•Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	C-H - Für ideale Geometrie berechnet (riding model) O-H - In Differenzfourierkarte lokalisiert
Verwendete Programme	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.1, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	4270 / 4 / 343
Gütefaktor (GooF) gegen F <sup>2</sup>	0.802
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0951
R-Wert [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0410

*[Co<sup>II</sup>(timp)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 49*

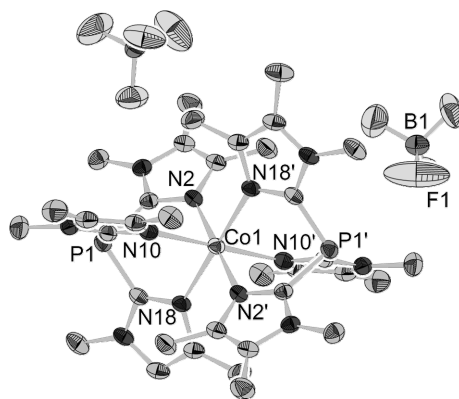


Name der Messung	jdk71_1 (JDK71)
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.26 x 0.26 x 0.12 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c      Z = 2
Zellkonstanten	a = 12.5969(12) Å $\alpha = 90^\circ$
	b = 11.8256(8) Å $\beta = 103.657(11)^\circ$
	c = 11.8204(12) Å $\gamma = 90^\circ$

## Kristallografischer Appendix

Volumen	1711.1(3) Å <sup>3</sup>
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit $\theta$ zwischen 1.7 und 26°
Empirische Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> B <sub>2</sub> Co F <sub>8</sub> N <sub>12</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht	781.09
Dichte (berechnet)	1.516 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.676 mm <sup>-1</sup>
F(000)	794
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	11962
Anzahl unabhängiger Reflexe	2969 [R(int) = 0.0327]
Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$	99.1 %
Beobachtete Reflexe	2387 [I > 2 $\sigma$ (I)]
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	2969
Absorptionskorrektur	Gauss
Max. / min. Transmission	0.9252 / 0.8497
Restelektronendichte max./min.	1.071 / -0.251 e•Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	Für ideale Geometrie berechnet (riding model)
Verwendete Programme	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.1, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	2969 / 0 / 226
Gütefaktor (GooF) gegen F <sup>2</sup>	1.040
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.1102
R-Wert [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0385

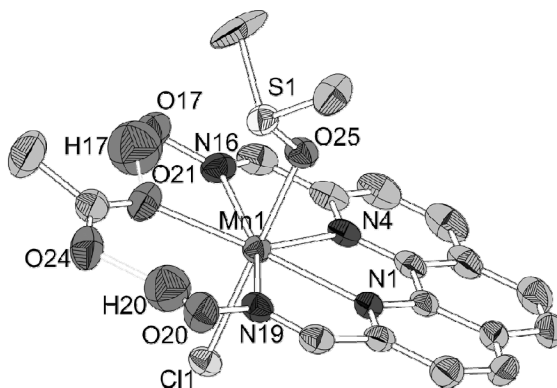
### [Co<sup>II</sup>(ttmimp)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • 4 H<sub>2</sub>O **50**



Name der Messung	jdk72_1 (JDK72)
Habitus, Farbe	Prisma, farblos
Kristallgröße	0.38 x 0.34 x 0.23 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R $\bar{3}$ Z = 9
Zellkonstanten	a = 29.128(2) Å $\alpha = 90^\circ$
	b = 29.128(2) Å $\beta = 90^\circ$
	c = 14.7815(12) Å $\gamma = 120^\circ$

Volumen	10861.1(15) Å <sup>3</sup>
Bestimmung der Zelle	8000 Reflexe mit $\theta$ zwischen 2.1 und 26°
Empirische Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> B <sub>2</sub> Co F <sub>8</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht	1021.47
Dichte (berechnet)	1.406 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.503 mm <sup>-1</sup>
F(000)	4797
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	26317
Anzahl unabhängiger Reflexe	4251 [R(int) = 0.0561]
Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$	100.0 %
Beobachtete Reflexe	2946 [I > 2 $\sigma$ (I)]
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	4251
Absorptionskorrektur	Gauss
Max. / min. Transmission	0.9018 / 0.8401
Restelektronendichte max./min.	0.272 / -0.241 e•Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	C-H - Für ideale Geometrie berechnet O-H - In Differenzfourierkarte lokalisiert
Verwendete Programme	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.1, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	4251 / 6 / 345
Gütefaktor (GooF) gegen F <sup>2</sup>	0.898
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0897
R-Wert [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0359

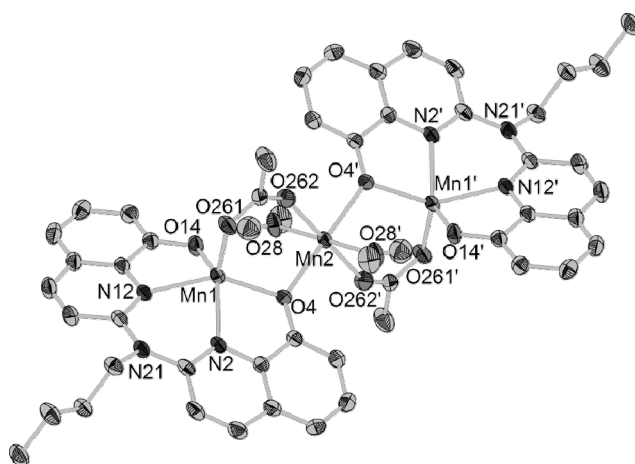
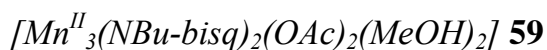
*[Mn<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>(bfophen))(OAc)(dmsO)(Cl)] • DCM 56*



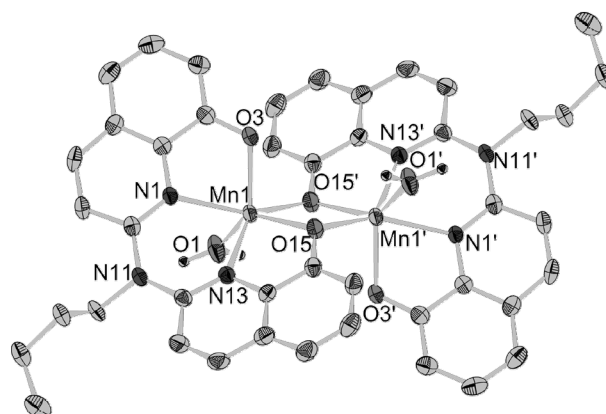
Name der Messung	jdk82_01 (JDK82)
Habitus, Farbe	Prisma, gelb
Kristallgröße	0.36 x 0.24 x 0.12 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P b c a      Z = 8
Zellkonstanten	a = 12.5304(9) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 18.2458(12) Å $\beta = 90^\circ$ c = 21.4065(19) Å $\gamma = 90^\circ$

## Kristallografischer Appendix

Volumen	4894.1(6) Å <sup>3</sup>
Bestimmung der Zelle	32304 Reflexe mit $\theta$ zwischen 1.9 und 25°
Empirische Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>3</sub> Mn N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S
Molekulargewicht	578.75
Dichte (berechnet)	1.571 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.990 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2360
Strukturlösung und Verfeinerung:	
Anzahl der Reflexe	46038
Anzahl unabhängiger Reflexe	4307 [R(int) = 0.0645]
Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$	100.0 %
Beobachtete Reflexe	3152 [I > 2 $\sigma$ (I)]
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	4307
Absorptionskorrektur	Integration
Max. / min. Transmission	0.9484 / 0.777
Restelektronendichte max./min.	0.463 / -0.406 e·Å <sup>-3</sup>
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>
Behandlung der Protonen	C-H - Für ideale Geometrie berechnet O-H - In Differenzfourierkarte lokalisiert u. verf.
Verwendete Programme	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.1, STOE IPDS-I Software
Reflexe / restraints / Parameter	4307 / 43 / 336
Gütefaktor (GooF) gegen F <sup>2</sup>	0.935
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = 0.0786
R-Wert [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0351



Zellkonstanten	$a = 12.9096(13) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.8824(4) \text{ \AA}$	$\beta = 96.934(8)^\circ$
	$c = 23.534(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2377.3(3) \text{ \AA}^3$	
Bestimmung der Zelle	12178 Reflexe mit $\theta$ zwischen $1.7$ und $26.3^\circ$	
Empirische Summenformel	$\text{C}_{50} \text{H}_{52} \text{Mn}_3 \text{N}_6 \text{O}_{10}$	
Molekulargewicht	1061.80	
Dichte (berechnet)	$1.483 \text{ Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$0.851 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1098	
Strukturlösung und Verfeinerung:		
Anzahl der Reflexe	13599	
Anzahl unabhängiger Reflexe	4614 [ $R(\text{int}) = 0.0362$ ]	
Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$	99.9 %	
Beobachtete Reflexe	2950 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	4614	
Extinktionskoeffizient	$X = 0.00101(14)$	
Absorptionskorrektur	Integration	
Max. / min. Transmission	0.8652 / 0.8092	
Restelektronendichte max./min.	$0.220 / -0.220 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen $F^2$	
Behandlung der Protonen	In Differenzfourierkarte lokalisiert und verf.	
Verwendete Programme	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.1, STOE IPDS-II Software	
Reflexe / restraints / Parameter	4614 / 0 / 418	
Gütefaktor (GooF) gegen $F^2$	0.807	
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0512$	
R-Wert [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0270$	



Name der Messung	jdk56c (JDK56)
Habitus, Farbe	Nadel, orange
Kristallgröße	$0.36 \times 0.09 \times 0.06 \text{ mm}^3$
Kristallsystem	monoklin

## Kristallografischer Appendix

Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	Z = 2
Zellkonstanten	a = 14.7625(13) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 5.8378(5) Å	$\beta = 92.490(10)^\circ$
	c = 21.4747(18) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	1849.0(3) Å <sup>3</sup>	
Bestimmung der Zelle	7406 Reflexe mit $\theta$ zwischen 3 und 26°	
Empirische Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>42</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	
Molekulargewicht	860.72	
Dichte (berechnet)	1.546 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.745 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	892	
Strukturlösung und Verfeinerung:		
Anzahl der Reflexe	12134	
Anzahl unabhängiger Reflexe	3240 [R(int) = 0.0494]	
Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$	100.0 %	
Beobachtete Reflexe	2269 [I > 2 $\sigma$ (I)]	
Für Verfeinerung verwendete Reflexe	3240	
Extinktionskoeffizient	X = 0.00101(14)	
Absorptionskorrektur	Gauss	
Max. / min. Transmission	0.9636 / 0.8719	
Restelektronendichte max./min.	0.328 / -0.229 e•Å <sup>-3</sup>	
Strukturlösung	Direkte Methoden / Differenzfourierkarte	
Strukturverfeinerung	„Full-matrix least-squares“ gegen F <sup>2</sup>	
Behandlung der Protonen	C-H - Für ideale Geometrie berechnet O-H - In Differenzfourierkarte lokalisiert	
Verwendete Programme	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.1, STOE IPDS-I Software	
Reflexe / restraints / Parameter	3240 / 0 / 271	
Gütefaktor (GooF) gegen F <sup>2</sup>	0.868	
R-Wert (alle Daten)	wR <sub>2</sub> = wR2 = 0.0692	
R-Wert [I > 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0324	



---

## 10. Literaturverzeichnis

---

- <sup>1</sup> Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4. Aufl. (Hrsg.: J. I. Kroschwitz, M. Howe-Grant), Wiley, New York, **1991**.
- <sup>2</sup> R. Hage, A. Lienke, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 212-229.
- <sup>3</sup> a) D. Phillips, J. Taylor, R. Lakhanpal, R. Hall, J. Bailey, G. Bevan, J. Lloyd, J. Hoffmeister, D. McKelvey, *J. Soc. Dyers Colour.* **2000**, 116, 229-234; b) D. Phillips, M. Duncan, E. Jenkins, G. Bevan, J. Lloyd, J. Hoffmeister, *J. Soc. Dyers Colour.* **1996**, 112, 287.
- <sup>4</sup> a) A. Meller, *Holzforschung* **1960**, 14, 129-139; b) *Chemistry and Chemical Technology of Cotton* (Hrsg.: K. Ward), Interscience Publishers, London, **1955**.
- <sup>5</sup> M. M. Betz, „Antimikrobielle Wirksamkeit von Bleichmitteln und Bleichsystemen“, Dissertation, TU München **2001**.
- <sup>6</sup> N. J. Milne, *J. Surfactants Deterg.* **1998**, 01, 253-261.
- <sup>7</sup> K. M. Thompson, W. P. Griffith, M. Spiro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 4035-4043.
- <sup>8</sup> a) A. C. Pulla Reddy, B. R. Lokesh, *Mol. Cell. Biochem.* **1992**, 111, 117-124; b) A. C. Pulla Reddy, B. R. Lokesh, *Mol. Cell. Biochem.* **1994**, 137, 1-8.
- <sup>9</sup> H. H. Tonnesen, J. Karlsen, *Z. Lebensm.-Unters. Forsch.* **1985**, 180, 132-134.
- <sup>10</sup> J. Oakes (UNILEVER), EP A 0082563, **1981**.
- <sup>11</sup> J. Oakes (UNILEVER), EP A 0111963, **1982**.
- <sup>12</sup> a) C. G. van Kralingen, R. J. Martens, M. E. Rerek, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet (UNILEVER), EP B 392592, **1989**; b) R. J. Martens, E. K. Poels, L. H. Staal, M. R. P. van Vliet, M. M. J. van Zandvoort (UNILEVER), EP B 0408131, **1989**; c) M. Rerek (UNILEVER), EP B 0237111, **1986**.
- <sup>13</sup> B. S. Lane, M. Vogt, V. J. DeRose, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11946-11954.
- <sup>14</sup> a) K. Wieghardt, U. Bossek, D. Ventur, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 347-349; b) K. Wieghardt, U. Bossek, J. Bonvoisin, P. Beauvillain, J.-J. Girerd, B. Nuber, J. Weiss, J. Heinze, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1026-1027.
- <sup>15</sup> F. Favre, R. Hage, K. v. d. Helm-Rademacher, J. H. Koek, R. J. Martens, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet (UNILEVER), EP-B-0458397 **1990**.
- <sup>16</sup> a) M. Verrall, *Nature* **1995**, 373, 181; b) M. Verrall, D. Butler, *Nature* **1994**, 369, 511.
- <sup>17</sup> F. Bachmann, J. J. Dannacher, B. Freiermuth, M. Studer, J. Kelemen, *J. Soc. Dyers Colour.* **2000**, 116, 108-115.
- <sup>18</sup> B.C. Gilbert, J.R. Lindsay Smith, M.S. Newton, J. Oakes, R. Pons I Prats, *Org. Biomolec. Chem.* **2003**, 1, 1176-1180.
- <sup>19</sup> K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S.E. Vitols, J.-J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7398-7411.
- <sup>20</sup> a) R. Hage, J. E. Iburg, J. Kerschner, J. H. Koek, E. L. M. Lempers, R. J. Martens, U. S. Racherla, S. W. Russel, T. Swarthoff, M. R. P. van Vliet, J. B. Warnaar, L. van der Wolf, B. Krijen, *Nature* **1994**, 369, 637-639; b) B. C. Gilbert, N. W. J. Kamp, J. R. Lindsay Smith, J. Oakes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 11, 2161-2166.
- <sup>21</sup> B. C. Gilbert, N. W. J. Kamp, J. R. Lindsay Smith, J. Oakes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 9, 1841-1844.

- <sup>22</sup> a) D. H. Busch, S. R. Collinson, T. Hubin (Universität Kansas), WO-A-9839098, **1998**; b) C. M. Perkins, R. Labeque, B. K. Williams, J. P. Johnston, D. J. Kitko, J. C. Burckett-St. Laurent, M. E. Burns (PROCTER & GAMBLE), WO-A-9839405, **1997**; c) M. E. Burns, A. R. Graydon, R. Labeque, C. M. Perkins, E. S. Sadlowski, B. K. Williams (PROCTER & GAMBLE), WO-A-0029537, **2000**; d) G. R. Weisman, M. E. Rogers, E. H. Wong, J. P. Jasinski, E. S. Paight, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8604-8608.
- <sup>23</sup> a) T. J. Hubin, J. M. McCormick, S. R. Collinson, N.W. Alcock, D. H. Busch, *Chem. Commun.* **1998**, 1675; b) T. J. Hubin, J. M. McCormick, N.W. Alcock, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 435-441; c) S. R. Collinson, N.W. Alcock, T. J. Hubin, D. H. Busch, *J. Coord. Chem.* **2001**, 52, 317-319; d) S. R. Collinson, N.W. Alcock, A. Raghunathan, P. K. Kahol, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 757-762; e) T. J. Hubin, J. M. McCormick, S. R. Collinson, M. Buchalova, C. M. Perkins, N.W. Alcock, P. K. Kahol, A. Raghunathan, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2512-2517.
- <sup>24</sup> H. Wittmann, A. Schorm, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1583-1590.
- <sup>25</sup> a) I. Sanyal, K. D. Karlin, R. W. Strange, N. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11259-11270; b) E. I. Solomon, M.J. Baldwin, M.D. Lowery, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 521-542; c) T.N. Sorrell, *Tetrahedron* **1989**, 45, 3-68; d) B. Hazes, K. A. Magnusm, C. Bonaventura, J. Bonaventura, Z. Dauter, K. H. Kalk, W. G. J. Hol, *Protein Sci.* **1993**, 2, 597-619.
- <sup>26</sup> S. J. Lippard, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, 27, 344-361; b) E.I. Solomon, Y Zhang, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 343-352; c) D. W. Christianson, *Adv. Protein Chem.* **1991**, 42, 281-355; d) B. Vallee, D.S. Auld, *Biochemistry* **1990**, 29, 5647-5659; e) V. L. Pecoraro, Ed., *Manganese Redox Enzymes*; Verlag-Chemie New York, **1992**.
- <sup>27</sup> a) Y.-R. Zhong, M.-L. Cao, H.-J. Mo, B.-H. Ye, *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 2282-2290; b) L. M. Gruia, F. D. Rochon, A. L. Beauchamp, *Inorganica Chimica Acta* **2007**, 360, 1825-1840; c) M. Tadokoro, K. Isobe, H. Uekusa, Y. Ohashi, J Toyoda, K. Tashiro, K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 95-98.
- <sup>28</sup> a) E. Mijangos, J. Reedijk, L. Gasque, *Dalton Trans.* **2008**, 14, 1857-1863; b) A. K. Ghosh, D. Ghoshal, E. Zangrando, N. R. Chaudhuri, *Polyhedron* **2007**, 26, 4195-4200; c) M. Tadokoro, K. Nakasuji, *Coordination Chem. Rev.* **2000**, 198, 205-218.
- <sup>29</sup> M. J. Bloemink, H. Engelking, S. Karentzopoulos, B. Krebs, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 619-627.
- <sup>30</sup> a) M. S. Saraiva, S. Quintal, F. C. M. Portugal, T. A. Lopes, V. Félix, J. M. F. Nogueira, M. Meireles, M. G. B. Drew, M. J Calhorda, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3411-3418; b) S. Fortin, A. L. Beauchamp, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4886-4893.
- <sup>31</sup> M. Jakonen, L. Oresmaa, M. Haukka, *Crystal Growth & Design* **2007**, 7, 2620-2626.
- <sup>32</sup> A. H. Gemeay, A. B. Zaki, M. Y. El-Sheikh, H. F. El-Saied, *Transition Metal Chemistry* **2003**, 28, 625-631.
- <sup>33</sup> H. Nunez, J. Server-Carrio, E. Escriva, L. Soto, J. Garcia-Lozano, A. Sancho, B. Verdejo, E. Garcia-Espana, *Polyhedron* **2008**, 27, 633-640.
- <sup>34</sup> S. Abuskhuna, M. McCann, J. Briody, M. Devereux, V. McKee, *Polyhedron* **2004**, 23, 1731-1737.
- <sup>35</sup> H. Sigel, A. Saha, N. Saha, P. Carloni, L. E. Kapinos, R. Griesser, *J. Inorg. Biochem.* **2000**, 78, 129-137.
- <sup>36</sup> C. Place, J.-L. Zimmermann, E. Mulliez, G. Guillot, C. Bois, J.-C. Chottard, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4030-4039.
- <sup>37</sup> K. Varnagy, I. Sovago, K. Agoston, Z. Liko, H. Suli-Vargha, D. Sanna, G. Micera, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2939-2945.
- <sup>38</sup> G. Guillot, E. Mulliez, P. Leduc, J. C. Chottard, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 577-579.

- <sup>39</sup> S. Elgafi, L. D. Field, B. A. Messerle, T. W. Hambley, P. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 13, 2341-2345.
- <sup>40</sup> P. K. Byers, A. J. Canty, *Organometallics* **1990**, 9, 210-220.
- <sup>41</sup> S. Abuskhuna, J. Briody, M. McCann, M. Devereux, K. Kavanagh, J. B. Fontecha, V. McKee, *Polyhedron* **2004**, 23, 1249-1255.
- <sup>42</sup> S. Elgafi, L. D. Field, B. A. Messerle, T. W. Hambley, P. Turner, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 588, 69-77.
- <sup>43</sup> A. Recio, J. Server-Carrio, E. Escriva, R. Acerete, J. Garcia-Lozano, A. Sancho, L. Soto, *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 4075-4082.
- <sup>44</sup> a) L. Soto, N. Ruiz, H. Nunez, J. Server-Carrio, E. Escriva, A. Sancho, J. Garcia-Lozano, *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, 3221-3228; b) G. J. Anthony, A. Koolhaas, P. M. van Berkel, S. C. van der Slot, G. Mendoza-Diaz, W. L. Driessen, J. Reedijk, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3525-3532; c) P. M. van Berkel, W. L. Driessen, G. J. Anthony, A. Kodhaas, J. Reedijka, D. C. Sherrington, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 147-148.
- <sup>45</sup> a) H. Nunez, J. Server-Carrio, E. Escriva, L. Soto, J. Garcia-Lozano, A. Sancho, B. Verdejo, E. Garcia-Espana, *Polyhedron* **2008**, 27, 633-640; b) Y. Akhriff, J. Server-Carri, J. Garcia-Lozano, J. V. Folgado, A. Sancho, E. Escriva, P. Vitoria, L. Soto, *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 1124-1133; c) H. Nunez, L. Soto, J. Server-Carrio, J. Garcia-Lozano, A. Sancho, R. Acerete, E. Escriva, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4644-4655.
- <sup>46</sup> a) H. Nunez, E. Escriva, J. Server-Carrio, A. Sancho, J. Garcia-Lozano, L. Soto, *Inorganica Chimica Acta* **2001**, 324, 117-122; b) Y. Akhriff, J. Server-Carrio, A. Sancho, J. Garca-Lozano, E. Escriva, L. Soto, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6832-6840.
- <sup>47</sup> H. Nunez, J.-J. Timor, J. Server-Carrio, L. Soto, E. Escriva, *Inorganica Chimica Acta* **2001**, 318, 8-14.
- <sup>48</sup> F. Tani, Y. Mastumoto, Y. Tachi, T. Sasaki, Y. Naruta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1731-1732.
- <sup>49</sup> a) D. G. Brown, P. K. Byers, A. J. Canty, *Organometallics* **1990**, 9, 1231-1235; b) P. K. Byers, A. J. Canty, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1990**, 9, 826-832.
- <sup>50</sup> a) P. K. Byers, A. J. Canty, T. Honeyman, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 385, 417-427; b) P. K. Byers, A. J. Canty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 10, 639-641.
- <sup>51</sup> T. N. Sorrell, A. S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4255-4260.
- <sup>52</sup> S. M. Gorun, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4244-4255.
- <sup>53</sup> a) C. C. Tang, D. Davalian, P. Huang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3918-3922; b) R. Breslow, J. T. Hunt, R. Smiley, T. Tarnowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5337-5342; c) F. Chu, J. Smith, V. M. Lynch, E. V. Anslyn, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5689-5690; d) B. A. Greiner, N. M. Marshall, A. A. Narducci Sarjeant, C. C. McLauchlan, *Inorganica Chimica Acta* **2007**, 360, 3132-3140.
- <sup>54</sup> N. Wei, N. N. Murthy, Z. Tyekliir, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1177-1183.
- <sup>55</sup> L. K. Thompson, B. S. Ramaswamy, E. A. Seymour, *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 878-888.
- <sup>56</sup> A. E. Cenicerros-Gomez, N. Barba-Behrens, M. E. Quiroz-Castro, S. Bernes, H. Nöth, S. E. Castillo-Blum, *Polyhedron* **2000**, 19, 1821-1827.
- <sup>57</sup> L. Que, C. Kim, J. Kim, Y. Zang, *PCT Int. Appl.* **1997**, WO 9748710 A1.
- <sup>58</sup> T. Rüther, K. J. Cavell, N. C. Braussaud, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4684-4693.

- <sup>59</sup> a) A. Cetin, S. Ortiz-Colon, M. P. Espe, C. J. Ziegler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2008**, 64-70; b) B. H. Hamilton, C. J. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4272-4277; c) B. H. Hamilton, K. A. Kelly, T. A. Wagler, M. P. Espe, C. J. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 50-56; d) B. H. Hamilton, K. A. Kelly, W. Malasi, C. J. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3067-3073.
- <sup>60</sup> a) C. Tubaro, A. Biffis, E. Scattolin, M. Basato, *Tetrahedron* **2008**, 64, 4187-4195; b) E. Craven, E. Mutlu, D. Lundberg, S. Temizdemir, S. Dechert, H. Brombacher, C. Janiak, *Polyhedron* **2002**, 21, 553-562; c) C. Janiak, S. Temizdemir, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1265-1267.
- <sup>61</sup> a) R. Fränkel, J. Kniczek, W. Ponikwar, H. Nöth, K. Polborn, W. P. Fehlhammer, *Inorganica Chimica Acta* **2001**, 312, 23-39; b) B. W. Skelton, A. H. White, G. G. Lobbia, M. Pellei, C. Pettinari, C. Santini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 528-534.
- <sup>62</sup> a) S. A. A. Zaidi, T. A. Khan, S. R. A. Zaidi, Z. A. Siddiqi, *Polyhedron* **1985**, 4, 1163-1166; b) J. Reglinski, M. Garner, I. D. Cassidy, P. A. Slavin, M. D. Spicer, D. R. Armstrong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2119-2126; c) P. J. Bailey, D. Lorono-Gonzales, C. McCormack, F. Millican, S. Parsons, R. Pfeifer, P. P. Pinho, F. Rudolph, A. S. Perucha, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5293-5300; d) A. Biffis, G. G. Lobbia, G. Papini, M. Pellei, C. Santini, E. Scattolin, C. Tubaro, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3760-3766.
- <sup>63</sup> A. Weiss, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 7, 1607-1614.
- <sup>64</sup> a) A. Frenzel, M. Gluth, R. Herbst-Irmer, U. Klingenberg, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 514, 281-286; b) U. Klingenberg, W. Lüttke, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 455, 51-55.
- <sup>65</sup> R. G. Kalifah, *J. Biol. Chem.* **1971**, 246, 2561-2573.
- <sup>66</sup> a) R. S. Brown, J. Huguet, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7571-7572; b) N. J. Curtis, R. S. Brown, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4038-4040; c) R. S. Brown, D. Salmon, N. J. Curtis, S. Kusuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3188-3194; d) R. S. Brown, H. Slebocka-Tilk, J. L. Cocho, Z. Frakman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2421-2431; e) R. J. Read, M. N. G. James, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6947-6952.
- <sup>67</sup> R. S. Brown, N. J. Curtis, J. Huguet, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6953-6959.
- <sup>68</sup> R. S. Brown, M. Zamkane, J. L. Cocho, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5222-5228.
- <sup>69</sup> S. Lindskog, B. G. Malström, *J. Biol. Chem.* **1962**, 237, 1129-1137.
- <sup>70</sup> J. B. Hunt, M.-J. Rhee, C. B. Storm, *Anal. Biochem.* **1977**, 79, 614-617.
- <sup>71</sup> a) S. Lindskog, *J. Biol. Chem.* **1963**, 238, 945-951; b) S. Lindskog, P. O. Nyman, *Biochim. Biophys. Acta* **1964**, 85, 462-474.
- <sup>72</sup> a) D. M. Kurtz, Jr., F. J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6563-6572; b) D. M. Kurtz, Jr., *Chem. Rev.* **1990**, 90, 585-606; c) D. M. Kurtz, Jr., F. J. Wu, K. S. Hagen, P. D. Nyman, P. G. Debrunner, V. A. Vankai, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5174-5183; d) D. M. Kurtz, Jr., V. A. Vankai, M. G. Newton, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 341-343.
- <sup>73</sup> a) C. Kimblin, B. M. Bridgewater, D. G. Churchill, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2191-2194; b) C. Kimblin, V. J. Murphy, G. Parkin, *Chem. Commun.* **1996**, 235-236; c) C. Kimblin, W. E. Allen, G. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 17, 1813-1815.
- <sup>74</sup> a) T. N. Sorrell, W. E. Allen, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 952-960; b) T. N. Sorrell, W. E. Allen, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1732-1734.
- <sup>75</sup> A. Schiller, R. Scopelliti, M. Benmelouka, K. Severin, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6482-6492.
- <sup>76</sup> M. Enders, O. Fritz and H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1501-1506.

- <sup>77</sup> a) W. Huber, R. Linder, J. Niesel, U. Schatzschneider, B. Spingler, P. C. Kunz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3140-3146; b) P. C. Kunz, W. Huber, A. Rojas, U. Schatzschneider, B. Spingler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5358-5366.
- <sup>78</sup> M. M. Bittner, J. S. Baus, S. V. Lindeman, A. T. Fiedler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1848-1856.
- <sup>79</sup> a) P. C. Kunz, I. Thiel, A. L. Noffke, G. J. Reiß, F. Mohr, B. Spingler, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 697, 33-40; b) C. Wetzel, P. C. Kunz, I. Thiel, B. Spingler, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7863-7870; c) P. C. Kunz, M. U. Kassack, A. Hamacher, B. Spingler, *Dalton Trans.* **2009**, 7741-7747.
- <sup>80</sup> a) A. Burini, R. Galassi, S. Ricci, F. Bachechi, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 513-518; b) C. E. Strasser, W. F. Gabrielli, C. Esterhuysen, O. B. Schuster, S. D. Nogai, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, *New J. Chem.* **2008**, 32, 138-150.
- <sup>81</sup> a) W. G. Dougherty, W. S. Kassel, *Inorganica Chimica Acta* **2010**, 364, 120-124; b) A. Y. S. Malkhasiana, B. Nikolovskia, B. E. Kucerab, R. Loloee, F. A. Chavez, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1000-1005; c) M. P. Batten, A. J. Canty, K. J. Cavell, T. Rütther, B. W. Skelton, A. H. White, *Acta Cryst.* **2004**, C60, m311-m313.
- <sup>82</sup> F. R. Keene, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, *Acta Cryst.* **1988**, C44, 757-758.
- <sup>83</sup> a) P. A. Anderson, T. Astley, M. A. Hitchman, F. R. Keene, B. Moubaraki, K. S. Murray, B. W. Skelton, E. R. T. Tiekink, H. Toftlund, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3505-3512; b) K. R. Adam, P. A. Anderson, T. Astley, I. M. Atkinson, J. M. Charnock, C. D. Garner, J. M. Gulbis, T. W. Hambley, M. A. Hitchman, F. R. Keene, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 519-530; c) T. Astley, M. A. Hitchman, F. R. Keene, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1845-1851; d) T. Astley, H. Headlam, M. A. Hitchman, F. R. Keene, J. Pilbrow, H. Stratemeier, E. R. T. Tiekink, Y. C. Zhong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3809-3818; e) F. R. Keene, P. J. Stephenson, E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 187, 217-220; f) F. R. Keene, M. R. Snow, P. J. Stephenson, E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2040-2045.
- <sup>84</sup> O. G. Adeyemi, L.-K. Liu, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 2464-2470.
- <sup>85</sup> A. Karama, R. Tenia, M. Martinez, F. Lopez-Linares, C. Albano, A. Diaz-Barrios, Y. S´anchez, E. Catari, E. Casas, S. Pekerar, A. Albornoz, *J. Mol. Cat. A, Chemical* **2007**, 265, 127-132.
- <sup>86</sup> R. Gregorzik, J. Wirbser, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1575-1581.
- <sup>87</sup> a) R. P. Schutte, S. J. Rettig, A. M. Joshi, B. R. James, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5809-5817; b) R. P. Schutte, S. J. Rettig, B. R. James, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 2064-2072.
- <sup>88</sup> I. R. Baird, M. B. Smith, B. R. James, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 235, 291-297; A. J. Deeming, M. B. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2041-2046 und 3383-3391.
- <sup>89</sup> a) J. A. Casares, P. Espinet, J. M. Martn-Ivarez, V. Santos, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6628-6636; b) J. A. Casares, P. Espinet, J. M. Martn-Alvarez, V. Santos, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 189-197.
- <sup>90</sup> K. Kurtev, D. Ribola, R. A. Jones, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 55-58.
- <sup>91</sup> Y. Xie, B. R. James, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, 277-288.
- <sup>92</sup> G. Papadogianakis, L. Maat, R. A. Sheldon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, 70, 83-91.
- <sup>93</sup> a) Y.-Y. Lin, S.-C. Tsai, S. J. Yu, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4920-4928; b) S.-C. Tsai, Y.-S. Fu, J.-H. Liao, S. J. Yu, *Helv. Chim. Acta* **2006**, 89, 3007-3017; c) C.-Y. Kuo, Y.-S. Fuh, J.-Y. Shiue, S. J. Yu, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 588, 260-267.
- <sup>94</sup> G. Zhang, J. Zhao, G. Raudaschl-Sieber, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *Polyhedron* **2002**, 21, 1737-1746.
- <sup>95</sup> S. A. Saucedo Anaya, A. Hagenbach, U. Abram, *Polyhedron* **2008**, 27, 3587-3592

- <sup>96</sup> B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2457-2473.
- <sup>97</sup> a) D. Reinehr, G. Metzger (CIBA), WO 9719162, **1995**; b) F. Bachmann, J. Dannacher, M. Hazenkamp, G. Schlingloff, G. Richter, H. Dbaly, R. H. Traber (CIBA), WO 200105925, **1999**; c) M. Hazenkamp, F. Bachmann, C. Makowka, M.-J. Dubs, G. Richter, G. Schlingloff, J. Dannacher, P. Weingartner (CIBA), WO 200053712.
- <sup>98</sup> B. Nestler (CLARIANT), EP B 869171, **1997**.
- <sup>99</sup> H. Blum, C. Nitsch, P. Jeschke, J. Haerer, U. Pegolow (HENKEL), WO 9707191, **1997**.
- <sup>100</sup> *Chem. Eng. News* **2003**, 81, 20. Januar.
- <sup>101</sup> a) K. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2309-2320; b) W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2801-2803; c) R. Irie, K. Noda, Y. Ito, N. Matsumoto, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 7345-7348.
- <sup>102</sup> T. A. Geissman, M. J. Schlatter, I. D. Webb, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **1946**, 11, 741-750.
- <sup>103</sup> D. A. Bardwell, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 241, 125-129.
- <sup>104</sup> a) J. C. Jeffery, E. Schatz, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1921- 1927; b) D. A. Bardwell, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *Polyhedron* **1996**, 15, 2019-2022.
- <sup>105</sup> S. M. Couchman, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *Polyhedron* **1999**, 18, 2633-2640.
- <sup>106</sup> B. M. Holligan, J. C. Jeffery, M. K. Norgett, E. Schatz, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3345-3351.
- <sup>107</sup> D. A. Bardwell, D. Black, J. C. Jeffery, E. Schatz, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2321-2327.
- <sup>108</sup> D. A. Bardwell, D. Black, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *Polyhedron* **1993**, 12, 1577-1580.
- <sup>109</sup> I. B. Campbell, A. L. Walker, P. C. Box, G. M. P. Gimblin, G. E. Tranter, (EUKARION INC.), WO 2000009512 A2, **2000**.
- <sup>110</sup> a) Y.-Y. Lin, S.-C. Chan, M. C. W. Chan, Y.-J. Hou, N. Zhu, C.-M. Che, Y. Liu, Y. Wang, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1263-1272; b) C.-C. Kwok, H. M. Y. Ngai, S.-C. Chan, I. H. T. Sham, C.-M. Che, N. Zhu, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4442-4444; c) K. Nii, K. Watanabe, T. Igarshi, S. Ichijima, T. Ise, (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.), WO 2004108857 A1, **2004**.
- <sup>111</sup> a) S. Routier, V. Joanny, A. Zapparucha, H. Vezin, J.-P. Catteau, J.-L. Bernier, C. Bailly, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 863-868; b) A. Orejón, A. Castellanos, P. Salagre, S. Castillon, C. Claver, *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 764-768; c) C. O. Dietrick-Buchecker, P. A. Marnot, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 5291-5294; d) U. Lüning, M. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 643-645.
- <sup>112</sup> a) *Organikum*, Kapitel 5.1.4, Sulfonierung, **1986**, 16. Auflage, 307-313; b) A. R. Hajipour, B. B. F. Mirjalili, A. Zarei, L. Khazdoozc, A. E. Ruoho, *Tet. Lett.* **2004**, 45, 6607-6609; c) K.-L. Yu et al., *Bioorganic. Med. Chem. Lett.* **2006**, 16, 1115-1122.
- <sup>113</sup> a) T. Wieprecht, U. Heinz, J. Xia, G. Schlingloff, M.-J. Dubs (CIBA), WO 2005068074 A2, **2005**; b) G. Schlingloff, T. Wieprecht, F. Bachmann, J. Dannacher, M.-J. Dubs, M. Hazenkamp, U. Heinz, M. Frey, A. Schneider (CIBA), WO A2004007657, **2004**; c) T. Wieprecht, G. Schlingloff, J. Xia, U. Heinz, A. Schneider, M.-J. Dubs, F. Bachmann (CIBA), WO A2004039933, **2004**; d) G. Schlingloff, T. Wieprecht, F. Bachmann, J. Dannacher, M.-J. Dubs, M. Hazenkamp, G. Richter (CIBA), WO A2002088289, **2002**.
- <sup>114</sup> a) T. Wieprecht, J. Xia, U. Heinz, J. Dannacher, G. Schlingloff, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 203, 113-128; b) T. Wieprecht, U. Heinz, J. Xia, G. Schlingloff, J. Dannacher, *J. Surfactants Deterg.* **2004**, 7, 59ff.
- <sup>115</sup> J. C. Jeffery, J. P. Maher, C. A. Otter, P. Thornton, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 819-824.

- <sup>116</sup> L. Tschugaeff, *Chem. Ber.* **1905**, 38, 2520-2522.
- <sup>117</sup> A. Angeloff, J.-C. Daran, J. Bernadou, B. Meunier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1985-1996.
- <sup>118</sup> A. Sengül, H. Agac, B. Coban, E. Eroglu, *Turk. J. Chem.* **2011**, 35, 25-36.
- <sup>119</sup> J. Stary, *Anal. Chim. Acta* **1963**, 28, 132-149.
- <sup>120</sup> L. G. Zhang; X. G. Ren; D. P. Jiang; A. D. Lu; J. S. Yuan, *Spec. Lett.* **1996**, 29, 995-1001.
- <sup>121</sup> A. Corsini, F. Toneguzzo, N. D. M. Thompson, *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 1248-1256.
- <sup>122</sup> M. J. Frazer, B. Rimmer, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2273-2275.
- <sup>123</sup> G. M. White, W. E. Ohnesorge, *Anal. Chem.* **1970**, 42, 504-508.
- <sup>124</sup> A. Corsini, J. Abraham, *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 1435-1437.
- <sup>125</sup> A. J. Blair, D. A. Pantony, *Anal. Chim. Acta* **1955**, 13, 1-7.
- <sup>126</sup> K. Yamanouchi, J. T. Huneke, J. H. Enemark, *Acta Cryst.* **1979**, B35, 10, 2326-2330.
- <sup>127</sup> I. R. Hanson, D. L. Hughes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 390-399.
- <sup>128</sup> S. K. Maiti, S. Dinda, N. Gharah, R. Bhattacharyya, *New J. Chem.* **2006**, 30, 479-489.
- <sup>129</sup> G. B. Deacon, P. C. Junk, S. G. Leary, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1541-1543.
- <sup>130</sup> U. Gerlach, C. Ringel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 442, 144-150.
- <sup>131</sup> M. J. Frazer, A. H. Qureshi, F. B. Taylor, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1712-1715.
- <sup>132</sup> a) E. Miki, K. Harada, Y. Kamata, M. Umehara, K. Mizumachi, T. Ishimori, M. Nakahara, M. Tanaka, T. Nagai, *Polyhedron* **1991**, 10, 583-589; b) A. C. Dengel, W. P. Griffith, A. M. El-Hendawy, J. M. Jolliffe, *Polyhedron* **1990**, 9, 1751-1756.
- <sup>133</sup> E. Seikido, S. Fukuyori, H. Kiriya, *Anal. Sciences* **1987**, 3, 29-33; b) H. Kiriya, Y. Yamagata, K. Yonetani, E. Sekido, *Acta Cryst.* **1986**, C42, 1, 56-60.
- <sup>134</sup> M. Kato, Y. Ogawa, M. Kozakai, Y. Sugimoto, *Acta Cryst.* **2002**, C58, 147-149.
- <sup>135</sup> H. Ershon, D. Clarke, M. Ershon, *J. Pharmaceut. Sci.* **1989**, 78, 975-978.
- <sup>136</sup> F.-C. Chou, Q. Fernando, H. Freiser, *Anal. Chem.* **1965**, 37 (3), 361-363.
- <sup>137</sup> S. G. Leary, G. B. Deacon, P. C. Junk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2647-2650.
- <sup>138</sup> R. G. W. Hollingshead, "Oxine and its derivatives", 1<sup>st</sup> Ed., Butterworths, London **1954**, Vol.1, Kap.16; **1956**, Vol.4, Kap.16.
- <sup>139</sup> R. Hems, M. F. Mackay, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1975**, 5, 227-245.
- <sup>140</sup> D.-X. Li, D.-J. Xu, J.-M. Gu, Y.-Z. Xu, *Acta Cryst.* **2003**, E59, m543-m545.
- <sup>141</sup> a) E. Bouwman, M. A. Bolcar, E. Libby, J. C. Huffman, K. Folting, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5185-5192; b) E. Libby, J. K. McCusker, E. A. Schmitt, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3486-3495; c) M. Mikuriya, Y. Yamato, T. Tokii, *Chem. Lett.* **1991**, 20, 1429-1432.
- <sup>142</sup> G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4888-4890.
- <sup>143</sup> a) A. P. Golovina et al., *Zh. Anal. Khim.* **1982**, 37, 1816ff; b) S. V. Kachin et al., *Zh. Anal. Khim.* **1983**, 38, 1390ff.
- <sup>144</sup> a) I. N. Polyakova, Z.A. Starikova, B. V. Parusnikov, I. A. Krasavin, *Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.)* **1988**, 33, 130-135, (*Sov. Phys. Crystallogr.* **1988**, 33, 74-75); b) I. N. Polyakova, Z.A. Starikova, B. V. Parusnikov, I. A. Krasavin, *Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.)* **1983**, 28, 96-101, (*Sov. Phys. Crystallogr.* **1983**, 28, 50-53); c) I. N. Polyakova, Z.A. Starikova, B. V. Parusnikov, I. A. Krasavin, *Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.)* **1982**, 27, 489-495, (*Sov. Phys. Crystallogr.* **1982**, 27, 297-300); d) I.

- N. Polyakova, I. A. Teslya, Z.A. Starikova, B. V. Parusnikov, I. A. Krasavin, *Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.)* **1982**, 27, 496-500, (*Sov. Phys. Crystallogr.* **1982**, 27, 301-303); e) I. N. Polyakova, Z.A. Starikova, V. K. Trunov, B. V. Parusnikov, I. A. Krasavin, *Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.)* **1980**, 25, 495-500, (*Sov. Phys. Crystallogr.* **1980**, 25, 286-288); f) I. N. Polyakova, Z.A. Starikova, V. K. Trunov, B. V. Parusnikov, I. A. Krasavin, *Kristallografiya (Russ.) (Crystallogr. Rep.)* **1980**, 25, 501-506, (*Sov. Phys. Crystallogr.* **1980**, 25, 289-291).
- <sup>145</sup> H. W. Heuer, R. Wehrmann, A. Elschner, (BAYER AG), DE 19825737 A1, **1999**.
- <sup>146</sup> D. Agustin, G. Rima, H. Gornitzka, J. Barrau, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 592, 1-10; D. Agustin, G. Rima, J. Barrau, *Main Group Metal Chemistry* **1997**, 20, 791-793.
- <sup>147</sup> C. Brinkmann, *Diplomarbeit* **2007**, Philipps-Universität Marburg.
- <sup>148</sup> W.-C. Shieh, S. Dell, O. Repic, *Org. Lett.* **2001**, 3, 4279-4281.
- <sup>149</sup> M. Lissel, S. Schmidt, B. Neumann, *Synthesis* **1986**, 382-383.
- <sup>150</sup> a) Y. Kikugawa, *Synthesis*, 1981, 2, 124-125; b) B. Pilarski, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1078-1080.
- <sup>151</sup> H. Bredereck, G. Theilig, *Chem. Ber.* **1953**, 86, 88-96.
- <sup>152</sup> M. Bellas, J. Duvall, *US-Patent US 4409389, Preparation of Imidazoles* **1985**.
- <sup>153</sup> P. Knudsen, *Chem. Ber.* **1914**, 47, 2698-2701.
- <sup>154</sup> C. W. Sauer, R. J. Bruni, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2559-2560.
- <sup>155</sup> Arduengo III et al., *US-Patent US 6177575B1, Process for manufacture of imidazoles* **2001**.
- <sup>156</sup> G. K. Wagner, D. Kotschenreuther, W. Zimmermann, S. A. Laufer, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 4527-4530.
- <sup>157</sup> P. Beak, J. L. Miesel, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2375-2384.
- <sup>158</sup> L. Birkofer, A. Ritter, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 414-426.
- <sup>159</sup> D. A. Shirley, P. W. Alley, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4922-4927.
- <sup>160</sup> K. L. Kirk, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 4381-4383.
- <sup>161</sup> S. S. Moore, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 1489-1493.
- <sup>162</sup> a) P. Jutzi, O. Lorey, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 104, 153-160; b) P. Jutzi, H.-J. Hoffman, K. Beier, K.-H. Wyes, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 82, 209-216; c) P. Jutzi, H.-J. Hoffman, K.-H. Wyes, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 81, 341-350; d) P. Jutzi, H.-J. Hoffman, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 594-605; e) P. Jutzi, H.-J. Hoffman, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 40, C61-C63.
- <sup>163</sup> a) T. Gimisis, P. Arsenyan, D. Georganakis, L. Leondiadis, *Synlett* **2003**, 10, 1451-1454; b) D. P. Mathews, J. R. McCarthy, R. J. Barbuch, *J. Heterocycl. Chem.* **1988**, 25, 1845ff; c) Jutzi, W. Sakriß, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 2815-2824; d) F. H. Pinkerton, S. F. Thames, *J. Heterocycl. Chem.* **1972**, 9, 67-72.
- <sup>164</sup> A. A. Tolmachev, A. A. Yurchenko, A. S. Merculov, M. G. Semenova, E. V. Zarudnitskii, V. V. Ivanov, A. M. Pinchuk, *Heteroatom Chemistry* **1999**, 10, 585-597.
- <sup>165</sup> A. Haetzelt, A. Nordskog, S. Leopold, P. Schmiedel, W. von Rybinski, J. Sundermeyer, J. Doering, „Tris(heterocyclic) metal complexes as bleaching catalysts“, PCT Int. Appl. (2008), 89pp. WO 2008125589 A2, Ger. Offen. (2008), 57pp. DE 102007017657 A1.
- <sup>166</sup> A. Haetzelt, A. Nordskog, S. Leopold, P. Schmiedel, W. von Rybinski, J. Sundermeyer, J. Doering, „Bis-8-quinolinolato metal complexes as bleach catalysts for use in laundry detergent compositions“, PCT Int. Appl. (2008), 91pp. WO 2008135337 A1, Ger. Offen. (2008), 55pp. DE 102007017654 A1.



- <sup>167</sup> A. Haetzelt, A. Nordskog, S. Leopold, P. Schmiedel, W. von Rybinski, J. Sundermeyer, J. Doering, „Biheteroaryl metal complexes as bleach catalysts for use in laundry detergent compositions“, PCT Int. Appl. (2008), 89pp. WO 2008125590 A1, Ger. Offen. (2008), 52pp. DE 102007017656 A1.
- <sup>168</sup> a) F. Garca, A. D. Hopkins, R. A. Kowenicki, M. McPartlin, M. C. Rogers, J. S. Silvia, D. S. Wright, *Organometallics* **2006**, 25, 2561-2568; b) A. J. Canty, N. J. Minchin, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1477-1483.
- <sup>169</sup> A. Kaluszyner, A.B. Galun, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 3536-3537.
- <sup>170</sup> a) M. Parmentier, Ph. Gros, Y. Fort, *Tetrahedron* **2005**, 61, 3261-3269; b) D. Martineau, Ph. Gros, Y. Fort, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7914-7918; c) T. Kaminski, Ph. Gros, Y. Fort, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3855-3860; d) Ph. Gros, Y. Fort, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3375-3383; e) S. Choppin, Ph. Gros, Y. Fort, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3, 603-606.
- <sup>171</sup> A. Doudouh, P. C. Gros, Y. Fort, C. Woltermann, *Tetrahedron* **2006**, 62, 6166-6171.
- <sup>172</sup> H.H. Paradies, M. Gröbner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1969**, 8, 279.
- <sup>173</sup> L. J. Higham, M. K. Whittlesey, P. T. Wood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 4202-4208.
- <sup>174</sup> Ya. A. Dorfman, L. V. Levina, *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii* **1992**, 1, 128-129.
- <sup>175</sup> a) D. L. Reger, J. R. Gardinier, W. R. Gemmill, M. D. Smith, A. M. Shahin, G. J. Long, L. Rebbouh, F. Grandjean, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2303-2316; b) D. L. Reger, J. R. Gardinier, M. D. Smith, A. M. Shahin, G. J. Long, L. Rebbouh, F. Grandjean, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1852-1866; c) T. Kitano, Y. Sohrin, Y. Hata, H. Kawakami, T. Hori, K. Ueda, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3564-3571; d) P. Cecchi, M. Berrettoni, M. Giorgetti, G. G. Lobbia, S. Calogero, L. Stievano, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 318, 67-76; e) C. Janiak, S. Temizdemir, S. Dechert, W. Deck, F. Girgsdies, J. Heinze, M. J. Kolm, T. G. Scharmann, O. M. Zipffel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1229-1241; f) D. M. Eichhorn, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3607-3612; g) J. D. Oliver, D. F. Mullica, B. B. Hutchinson, W. O. Milligan, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 165-169.
- <sup>176</sup> N. N. Greenwood, A. Earnshaw, „Chemie der Elemente“, **1988**, VCH.
- <sup>177</sup> D. L. Reger, C. A. Little, A. L. Reingold, M. Lam, L. M. Liable-Sands, B. Rhagitan, T. Concolino, A. Mohan, G. J. Long, V. Briois, F. Grandjean, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1508-1520; b) Y. Sohrin, H. Kokusen, M. Matsui, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3928-3934.
- <sup>178</sup> A.G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, Supplement S1-S83.
- <sup>179</sup> a) T. P. J. Garrett, J. M. Guss and H. C. Freeman, *Acta Cryst.* **1983**, C39, 1027-1031; b) S.-Y. Niu, S.-S. Zhang, X.-M. Li, Y.-H. Wen, K. Jiao, *Acta Cryst.* **2004**, E60, m209-m211; c) P. Lemoine, V. Viossat, E. Dayan, N.-H. Dung, B. Viossat, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4274-4280; d) J.-H. Li, J.-J. Nie, D.-J. Xu, *Acta Cryst.* **2008**, E64, m729; f) D. Cheng, M. A Khan, R. P Houser, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 351, 242-250; g) H. Kooijman, *Acta Cryst.* **2006**, E62, m2681-m2682; h) U. Krautscheid, S. Dev, H. Krautscheid, P. P. Paul, S. R. Wilson, T. B. Rauchfuss, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1993**, 48, 653-656; i) C.-M. Zhong, Y.-J. Zuo, H.-S. Jin, T.-C. Wang, S.-Q. Liu, *Acta Cryst.* **2006**, E62, m2605-m2606.
- <sup>180</sup> C. E. Strasser, W. F. Gabrielli, O. Schuster, S. D. Nogai, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, 39, 478-483.
- <sup>181</sup> a) D. Copping, C. S. Frampton, H. E. Howard-Lock, C. J. L. Lock, *Acta Cryst.* **1992**, C48, 675-677; b) T. Stey, M. Pfeiffer, J. Henn, S. K. Pandey, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3636-3642.

- <sup>182</sup> R. Shepherd, J. L. Fedrick, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1965**, 4, 145-423.
- <sup>183</sup> M. Dowle, R. Hayes, D. Judd, *Synthesis* **1983**, 1, 71-73.
- <sup>184</sup> Y.-Y. Lin, S.-C. Chan, M. C. W. Chan, Y.-J. Hou, N. Zhu, C.-M. Che, Y. Liu, Y. Wang, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1263-1272.
- <sup>185</sup> J. Magano, M. H. Chen, J. D. Clark, T. Nussbaumer, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 7103-7105.
- <sup>186</sup> B. K. Davidson, L. F. Byrne, *UK 820659*, **1958**, London.
- <sup>187</sup> H.-E. Katz, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2086-2091.
- <sup>188</sup> a) R. H. Holm, J. E. Parks, B. E. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, 53-66; b) G. R. Newkome, J. M. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 186, 147-153; c) T. Garber, D. P. Rillema, *Synth. Comm.* **1990**, 20, 1233-1239.
- <sup>189</sup> a) J.-P. Collin, D. Jouvenot, M. Koizumi, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4963-4698; b) S. M. Couchman, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *Polyhedron* **1999**, 18, 2633-2640.
- <sup>190</sup> M. Ishikura, T. Ohta, M. Terashima, *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, 11, 4755-4763.
- <sup>191</sup> Y. Nakayama, T. Iwata, Y. Matsushima, Y. Hori, EP 1623973 A1 **2006**.
- <sup>192</sup> T. A. Geissman, M. J. Schlatter, I. D. Webb, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **1946**, 11, 741-750.
- <sup>193</sup> a) H.-Y. Zang, K.-Q. Ye, J.-Y. Zhang, Y. Liu, Y. Wang, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1745-1753; b) S. Steinhäuser, U. Heinz, J. Sander, K. Hegetschweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1829-1838; c) E. M. Holligan, J. C. Jeffrey, M. K. Nogett, E. Schatz, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3345-3351; d) C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron* **1990**, 46, 503-512.
- <sup>194</sup> M. W. Cooke, G. S. Hanan, J. Theobald, J. Wang, *Synth. Comm.* **2006**, 36, 1721-1726.
- <sup>195</sup> H. W. Lee, G. R. Newkome, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5956-5957.
- <sup>196</sup> a) M. Yamada, Y. Nakamura, S. Kuroda, I. Shimao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 2710-2712; b) A. L. Black, L. A. Summers, *Tetrahedron* **1968**, 24, 6453-6457.
- <sup>197</sup> a) E. Vismara, F. Fontana, F. Minisci, *Gazz. Chim. Ital.* **1987**, 117, 135-136; b) A. Markovac, C. L. Stevens, A. B. Ash, B. E. Hackley, Jr., *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 841-843.
- <sup>198</sup> a) A. De Cian, E. DeLemos, J.-L. Mergny, M.-P. Teulade-Fichou, D. Monchaud, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1856-1857; b) T. Wang, J. S. Bradshaw, P. Huszthy, X. Kou, N. K. Dalley, R. M. Izatt, *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, 31, 1-10; c) C. J. Chandler, L. W. Deady, J. A. Reiss, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, 18, 599-601.
- <sup>199</sup> a) J.-S. Hu, L. Jing, X.-M. Song, J. He, *Acta Cryst.* **2012**, E68, m650-m651; b) K. Ha, *Acta Cryst.* 2012, E68, m124; c) A. Escuer, F. A. Mautner, N. Sanz, R. Vicente, *Inorganica Chimica Acta* **2002**, 340, 163-169; d) A. Majumder, C. R. Choudhury, S. Mitra, C. Marschner, J. Baumgartner, *Z. Naturforsch.* **2005**, 60b, 99-105.
- <sup>200</sup> a) H. Keypour, A. A. Dehghani-Firouzabadi, H. R. Khavasi, *Transition Met. Chem.* **2011**, 36, 307-311; b) S. I. M. Paris, Ü. A. Laskay, S. Liang, O. Pavlyuk, S. Tschirschwitz, P. Lönnecke, M. C. McMills, G. P. Jackson, J. L. Petersen, E. Hey-Hawkins, M. P. Jensen, *Inorganica Chimica Acta* **2010**, 363, 3390-3398; c) M. G. B. Drew, J. Nelson, S. M. Nelson, *J.C.S. Dalton* **1981**, 1685-1690.
- <sup>201</sup> a) W. Park, M. H. Shin, J. H. Chung, J. Park, M. S. Lah, D. Lim, *Tetrahedron Letters* **2006**, 47, 8841-8845; b) J. L. Atwood, P. C. Junk, *Polyhedron* **2000**, 19, 85-91; c) M. G. B. Drew, A. Hamid bin Othman, S. G. McFall, P. D. A. McIlroy, S. M. Nelson, *J.C.S. Dalton* **1977**, 438-446.
- <sup>202</sup> a) G.-H. Cui, J.-R. Li, *Acta Cryst.* **2005**, E61, m349-m350; b) B. Liu, H.-M. Wang, S.-P. Yan, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, X.-Y. Huang, G.-L. Wang, *J. Chem. Cryst.* **1999**, 29, 623-627; c) M. G. B. Drew, M. Hasan, Y. Hello,

- Polyhedron* **1989**, 8, 1853-1854; d) C. Horn, M. Scudder, I. Dance, *Cryst. Eng. Comm.* **2001**, 3, 1-8; e) C.-B. Ma, C.-N. Chen, Q.-T. Liu, *X-ray Struct. Anal. Online* **2008**, 24, x33-x34.
- <sup>203</sup> G. A. Jeffrey, "An introduction to hydrogen bonding", *Oxford University Press Inc.* **1997**, New York.
- <sup>204</sup> L. W. Hessel, C. Romers, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1969**, 88: 545-552.
- <sup>205</sup> a) D. K. Gosser Jr., *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, VCH, **1994**; b) J. Heinze, Cyclovoltammetrie - die „Spektroskopie" des Elektrochemikers, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 823-840.
- <sup>206</sup> H. Thomas, *Softlithographische Methoden und deren Anwendung in der Katalysatorforschung und Mikrosystemtechnik*, Dissertation, Marburg, **2009**.
- <sup>207</sup> W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification Of Laboratory Chemicals 4th Ed.*, Butterworth-Heinemann **1996**.
- <sup>208</sup> H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512-7515.
- <sup>209</sup> F. Kutek, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1967**, 32, 1991-1996.
- <sup>210</sup> R. B. King, N. D. Sadanani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1985**, 15, 149-153.
- <sup>211</sup> A. De Cian, E. DeLemos, J.-L. Mergny, M.-P. Teulade-Fichou, D. Monchaud, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1856-1857 (suppdata).
- <sup>212</sup> Diamond - Ver. 3.11 - K. Brandenburg, Crystal Impact GbR, *Bonn*, **2005**.